

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

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**



# **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique Numérique**

Par

**Mr. Benslimane Ahmed**

Sur le thème

**Etude ab initio des propriétés électroniques  
et demi-métalliques ferromagnétiques  
de BeSe dopé par le vanadium**

Soutenu le 10/06/2015 devant le jury composé de collègue

<b>Mr ELKEURTI</b>	<b>Mohammed</b>	<b>Professeur</b>	<b>(Université de Saïda)</b>	<b>Président</b>
<b>Mr DOUMI</b>	<b>Bendouma</b>	<b>Maître de conférences B</b>	<b>(Université de Saida)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme MEKKAOUI</b>	<b>Fatiha</b>	<b>Maître de conférences B</b>	<b>(Université de Saida)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr BOUTALEB</b>	<b>Miloud</b>	<b>Maître assistant A</b>	<b>(Université de Saïda)</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire 2014 - 2015**

# *Dédicaces*

*A Mes Pères Parents*

*A Mes Frères et Sœurs*

*A toute Ma Famille*

*Je dédis ce modeste travail.*

---

## *Remerciement*

*Ce mémoire de master a été réalisé à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DOUMI Bendouma rapporteur de ce mémoire, maître de conférences B à l'université de saïda, pour ces conseils, et les encouragements. Je ne saurai le remercier pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité, et la patience qu'il m'a témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.*

*Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur ELKEURTI Mohammed professeur à l'université de saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier madame MEKKAOUI Fatiha maître de conférences B à l'université de saïda, et monsieur BOUTALEB Miloud maître assistant A à l'université de saïda, qui mon fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.*

---



*SOMMAIRE*

# Table des matières

Introduction générale .....	01
Bibliographie .....	07
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS )</b> .....	<b>09</b>
I-1. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué .....	10
I-2. L'électronique de spin (spintronique) .....	12
I-3. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	13
I-3.1. Interaction d'échange sp – d .....	13
I-3.2. Le double échange .....	14
I-3.3. Le super-échange .....	15
I-3.4. Le couplage RKKY .....	16
I-4. Définition d'un matériau demi-métallique .....	17
I-5. Les différents types des DMS .....	19
I-5.1. Introduction .....	19
I-5.2. Les DMS à base de semiconducteurs III-V .....	23
I-5.3. Les DMS à base de semiconducteurs IV-VI .....	24
I-5.4. Les DMS à base de semiconducteurs IV .....	25
Bibliographie .....	26

---

## CHAPITRE II

<b>{ La théorie de la fonctionnelle de la densité ( Density Functional Theory )" DFT " }</b>	28
<b>II-1. Les approximations de base</b> .....	29
<b>II-1.1. Hamiltonien exact du cristal</b> .....	29
<b>II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	30
<b>II-1.3. Approximation de Hartree</b> .....	31
<b>II-1.4. Approximation de Hartree-Fock</b> .....	33
<b>II-2. Présentation de la DFT</b> .....	34
<b>II-2.1. Introduction</b> .....	34
<b>II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</b> .....	36
<b>II-2.3. L'idée de Kohn et Sham</b> .....	37
<b>II-2.4. Equations de Kohn et Sham</b> .....	39
<b>II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	40
<b>II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	43
<b>II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel</b> .....	44
<b>Bibliographie</b> .....	46

## CHAPITRE III

<b>Methodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b> .....	48
<b>III.1. Présentation de la méthode (FP-LAPW)</b> .....	49
<b>III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b> .....	49
<b>III-3. Principe de la méthode FP-LAPW</b> .....	53
<b>III-3.1. Les rôles des énergies de linéarisation</b> .....	55
<b>III-3.2. Construction des fonctions radiales</b> .....	56
<b>Bibliographie</b> .....	58

---

## CHAPITRE IV

( Résultats et interprétations ) .....	59
IV-1. Description du code wien2k .....	60
IV-2. Détails des calculs .....	64
IV-3. Propriétés structurales des composés BeSe et Be <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se .....	66
IV-3.1. Description des structures .....	66
IV-3.2. Paramètres d'équilibre.....	68
IV-4. Propriétés électroniques des composés BeSe et Be <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se .....	71
IV-4.1. Densités d'états électroniques (D.O.S) .....	71
IV-4.2. Structure des bandes .....	74
IV-5. Propriétés magnétiques des composés BeSe et Be <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se .....	78
Bibliographie .....	79
Conclusion .....	81

---

*Introduction générale*

## Introduction générale :

La spintronique ou électronique de spin est une discipline récente née de la recombinaison de l'électronique et du magnétisme [1], dont le but est d'améliorer la performance des dispositifs de stockage informatique [2]. La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel. Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3].

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnéto-résistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay [4], et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al. 1989).

La révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semiconducteur) [1, 5, 6], devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semiconducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semiconducteurs magnétiques dilués ou «Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)». Les semiconducteurs magnétiques dilués sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec Mn. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver des semiconducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante. Dans ce travail, nous étudions le semiconducteur séléniure de béryllium BeSe dopé par le vanadium (V), ce matériau appartient à la famille des semiconducteurs BeS, BeSe et BeTe (II-VI) chalcogénures de béryllium qui cristallisent dans la structure zinc blende. Le BeSe est caractérisé par un gap interdit indirect associé à la transition  $\Gamma$ -X.

En effet les semiconducteurs BeS, BeSe et BeTe sont des bons candidats pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques, capables d'émettre dans la région du spectre verte et bleue [7]. Ainsi, les semiconducteurs de type II-VI dopés par les éléments de transition, représentent des résultats théoriques remarquable, par exemple ZnTe [8, 9], en donnant naissance à des nouveaux matériaux demi-métalliques ferromagnétiques. Des recherches récentes ont été réalisés dans ce contexte afin de discerner les propriétés ferromagnétiques et de découvrir le mécanisme de création du magnétisme dans le composé BeSe dopé par les éléments de transition, et la possibilité de utiliser ce matériau comme promoteur pour les applications de l'électronique de spin. Citons à titre d'exemple les travaux théoriques de premier-principe réalisés sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques des composés BeS, BeSe, et BeTe dopés par les ions magnétiques de manganèse et le vanadium [10, 11, 12], BeSe et BeTe dopés au manganèse [13], et BeSe et BeTe dopés par le chrome [14].

Le but de ce travail consiste à faire des investigations sur les propriétés électronique et demi-métallique ferromagnétique du semiconducteur sélénure de béryllium BeSe dopé par l'atome de vanadium (V) dans la structure zinc blende B3. Cependant, cette étude permet de faire une prédiction sur le comportement demi-métallique ferromagnétique de ce composé et la possibilité de l'utiliser dans le domaine d'électronique de spin. Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [15], duquel l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient

généralisé (GGA-WC) de Z. Wu, R.E. Cohen [16]. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Notre travail comporte quatre chapitres. Le premier chapitre consiste en une discussion sur les différents semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), puis on distingue les interactions entre porteurs localisés et délocalisés dans ces composés.

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 [17]. 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 a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [18], 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 consiste à faire une discussion sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) (LAPW), et enfin le quatrième chapitre décrit les détails des calculs des propriétés de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code WIEN2k [19], complétés par des résultats des propriétés électroniques (densité d'états et structure des bandes), et les propriétés magnétiques du  $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  à la concentration  $x = 25\%$ . Enfin une interprétation et une étude comparative de nos résultats avec d'autres travaux, suivies d'une conclusion générale.

## Bibliographie (introduction générale)

- [1] S.A. Wolf, et al., Science **294**, 1488 (2001).
- [2] G.A. Prinz, Science, 282 (5394), 1660–1663 (1998)
- [3] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, Proceedings of the IEEE, 91(5), 661– 680 (2003)
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett., 61, 2472 (1988).
- [5] H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [6] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [7] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80, 792, (1996)
- [8] W.-H. Xie, B.-G. Liu, J. Appl. Phys. 96 (2004) 3559.
- [9] Y. Liu, B.-G. Liu, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 6791.
- [10] Li, J., Xu, X., Zhou, Y., Zhang, M., Luo, X.: J. Alloys Compd. 575, 190 (2013)
- [11] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: J. Supercond. Nov. Magn. 27, 293 (2014)
- [12] M. Sajjad, S. Manzoor, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, J. Magn. Mater. 379, 63 (2015)
- [13] Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Saeed, Y., Ghulam Abbas, S.M., Shaukat, A.: J. Magn. Mater. 339, 11 (2013)

- [14] Alay-e-Abbas, S.M., Wong, K.M., Noor, N.A., Shaukat, A., Lei, Y.: Solid State Sci. 14, 1525 (2012)
- [15] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003)
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [17] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)

*Chapitre I*

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

### **I-1. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué :**

Un semiconducteur magnétique dilué est un semiconducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semiconducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semiconductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semiconductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semiconductrice. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semiconducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super-échange d-d. Ce n'est qu'en 1997 que, par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [1]. Entre temps le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Mn dans une matrice InAs [2]. InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur II-V ce qui induit le

ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec  $TC = 173 \text{ K}$  [3].

On peut distinguer deux grandes familles de semiconducteurs magnétiques, la première est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des autres types des semiconducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors DMS) semble plus prometteuse. L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition) dans une matrice semiconductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice. Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général.

Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante. Nous intéressons dans notre travail au semiconducteur magnétique dilué  $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ .

## **I-2. L'électronique de spin (spintronique):**

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de (la magnétorésistance géante) (GMR) en 1988 [1, 2]. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont en suite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions.

L'électronique de spin est une discipline en pleine croissance. Elle a été stimulée initialement par les développements dans le domaine de l'enregistrement magnétique à très haute densité (disques durs). Mais dans son essor, plusieurs découvertes marquantes ont ouvert de nouveaux champs d'investigation et d'applications. Parmi celles-ci, les effets de magnétorésistance tunnel à température ambiante et de transfert de spin ont été des étapes particulièrement significatives. Les perspectives d'applications se sont diversifiées mémoires non volatiles (MRAM) [6].

**I-3. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :**

**I-3.1. Interaction d'échange *sp-d* :**

Les propriétés intéressantes des DMS viennent de la présence de deux systèmes de spin différents. D'une part un système de spin 1/2 lié aux porteurs de charge du semiconducteur. D'autre part un système de spin 5/2 lié aux ions Mn. Ces 2 systèmes de spin se couplent par l'interaction d'échange *sp-d*. Dans l'Hamiltonien qui décrit le comportement des électrons dans le semiconducteur il faut donc ajouter un terme qui décrit cette interaction. On écrit, après Bastard et Kossut [7], ce terme sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{ech} = \sum_{Rj} J (R_i - r) S_i s \dots\dots\dots I.1$$

où  $S_i$  est le spin des ions des métaux de transition (*MT*) (en position  $R_i$ ),  $s$  est le spin des porteurs délocalisés (en position) et  $J$  est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons du *MT*. En utilisant l'approximation du champ moléculaire on peut remplacer l'opérateur de spin  $S_i$  par sa moyenne thermodynamique  $\langle S \rangle$ .

Les ions des (*MT*) étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé. En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites des *MT* par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de (*MT*), l'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H_{ech} = \sum_{Rj} j (R - r) S s \dots\dots\dots I.2$$

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

$$H_{ech} = -xN_o\alpha \langle S \rangle s \dots\dots\dots \text{I.3}$$

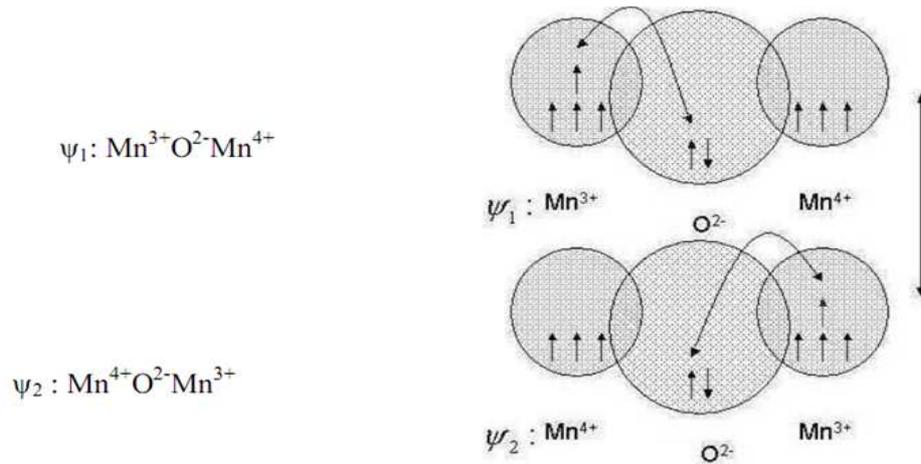
$$H_{ech} = -xN_o\beta \langle S \rangle s \dots\dots\dots \text{I.4}$$

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

**I-3.2. Double échange :**

Le modèle de double- échange a été introduit par Clarence Zener en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été observé par Jonker et van Santen dans les manganites substitués  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  (où D est un cation alcalino-terreux divalent). Jonker et van Santen ont trouvé que l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  a un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  à l'ion  $\text{Mn}^{4+}$ : Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés

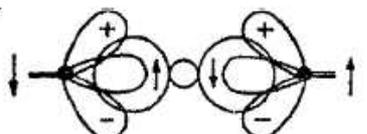
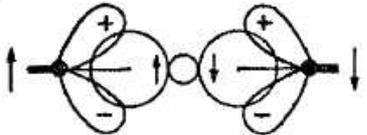
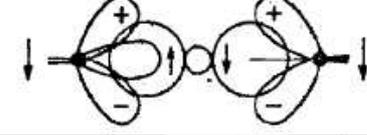
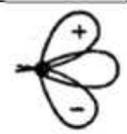
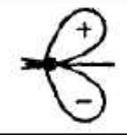
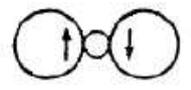
parallèles, a fin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial  $\psi_1$  a l'état final  $\psi_2$ , via l'ion oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange (Figure : I.1)



**Figure : I.1.** Mécanisme de double échange de Zenner.

### I-3.3. Super échange :

Dans ce cas, les charges sont localisées et l'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales. Le couplage est prédit par les règles de Goodenough-Kanamori qui sont présentées (Figure I-2) pour l'ion Mn [2]. Ce type d'échange est le plus souvent antiferromagnétique et est notamment dominé par la liaison  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ . Le super-échange est généralement antiferromagnétique tandis que le double échange est ferromagnétique. [8]

N° de cas	Cations		Configuration des électrons extérieurs	Couplage magnétique par super-échange
	1	2		
1	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>		Couplage antiferromagnétique fort
2	Mn <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>		Couplage antiferromagnétique faible
3	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>		Couplage ferromagnétique modéré
Cation Mn <sup>3+</sup>				Orbitales t <sub>2g</sub> remplies et orbitales e <sub>g</sub> à moitié remplies.
Mn <sup>4+</sup> (ou Mn <sup>3+</sup> si l'orbitale e <sub>g</sub> remplie pointe dans une autre direction)				Orbitales t <sub>2g</sub> remplies et orbitales e <sub>g</sub> vides.
Anion O <sup>2-</sup>				Les orbitales p de l'anion sont pleines. Les orbitales t <sub>2g</sub> doivent être perpendiculaires aux orbitales p.

**Figure I-2 :** Règles de Goodenough pour une liaison Mn-O-Mn. Adapté de [8].

### I-3.4. Couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)

L'interaction de type (RKKY) entre les moments magnétiques est basée sur le couplage d'échange entre un ion magnétique et les électrons de la bande de conduction [9]. Elle nécessite la présence de porteurs de charge libres électrons itinérants ou trous. Les fonctions d'ondes s et d étant orthogonales, aucun recouvrement orbitaire n'est possible dans un système

idéal. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique, dont la polarisation décroît de manière oscillante avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique. Cette interaction est notamment à l'origine du couplage entre les couches magnétiques de fer dans les premières multicouches de Fe/Cr/Fe à présenter de la GMR, dont la nature magnétiques. Appliqué aux DMS, la théorie *RKKY* permet de calculer des interactions d'échange indirect entre moments magnétiques localisés. Cet échange est véhiculé par les électrons et trous provenant de niveaux induits par des impuretés [10].

**I-4 Définition d'un matériau demi-métallique :**

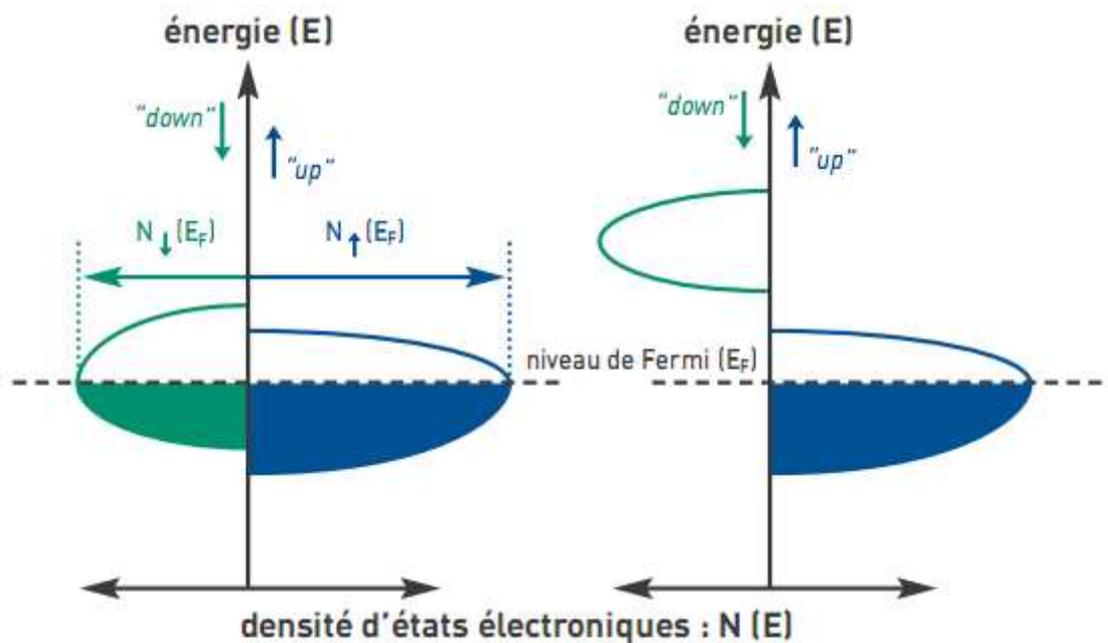
Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états (\*) électroniques (N) différente au niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour les électrons de spin "up" et de spin "down" (Fig. I.3). Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin (P) du matériau par la relation:

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_f) - N_{\uparrow}(E_f)}{N_{\downarrow}(E_f) + N_{\uparrow}(E_f)} \dots\dots\dots I.5$$

D'après ce modèle, les nombres d'électrons up et down ne sont plus les mêmes. Les notions d'électrons majoritaires et minoritaires, et de polarisation en spin peuvent être alors définies. Ces notions sont très importantes pour l'électronique de spin. Les électrons majoritaires sont les électrons dont le moment magnétique est dans le même sens que l'aimantation. Les électrons minoritaires sont les électrons opposés à l'aimantation. La densité d'état au niveau de Fermi est différente pour les

électrons majoritaires et les électrons minoritaires. La polarisation en spin  $P$  est définie comme une asymétrie de densité au niveau de Fermi.

Le matériau est dit “demi-métallique”, c’est-à-dire métallique pour une direction de spin et semiconducteur pour l’autre, lorsqu’il présente un seul type d’électrons (“up” ou “down”) au niveau de Fermi (partie droite de la Figure I.3). Dans ce cas, la polarisation est totale et vaut 100% [11].



**Figure I.3:** (\*) densité d'états : fonction de l'énergie :  $N(E)$  telle que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'un système dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$ , où  $dE$  correspond à un très petit intervalle d'énergie.

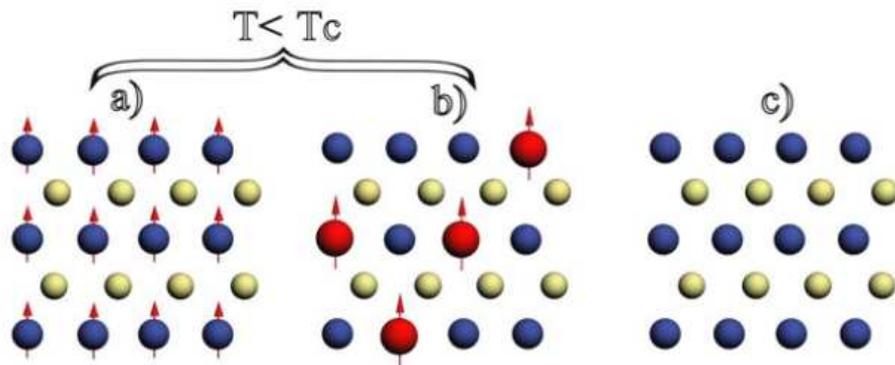
## **I-5 Différents types des DMS**

### **I-5.1 Introduction :**

Aujourd'hui les dispositifs de stockage et de traitement de l'information sont omniprésents dans notre environnement. La technologie mise en jeu est surtout dominée par une électronique basée sur le transport de la charge des porteurs (électrons ou trous) dans des semiconducteurs tel que le silicium. Or, les besoins croissants en termes de puissance de calcul et de stockage de l'information représentent l'un des défis majeurs de la science et de la technologie.

Cependant, l'amélioration de la puissance des systèmes électroniques passe par une miniaturisation des composants ce qui constitue une limitation à laquelle l'industrie du microprocesseur est déjà en train de se heurter. Une activité scientifique importante permet d'entrevoir une voie vers une nouvelle génération de dispositifs capables non seulement d'exploiter la charge des électrons (ou des trous) mais également un degré de liberté supplémentaire des porteurs : le spin. L'application la plus répandue de la spintronique est basée sur le phénomène de magnétorésistance géante (GMR) utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels [12, 13]. La découverte de ce phénomène a valu à *A. Fert et P. Grünberg* le prix Nobel de physique 2007. L'électronique de spin ou « spintronique » devrait à terme révolutionner les technologies à la base de nouveaux dispositifs dans lesquels l'information est codée par l'orientation spécifique des spins (*up ou down*) des porteurs itinérants. L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer partie à la fois des propriétés des matériaux semiconducteurs et de celles des matériaux magnétiques. Une application possible de l'électronique de spin

consiste à mettre en œuvre des dispositifs dont le rôle serait d'injecter des spins polarisés d'un matériau ferromagnétique vers un matériau non magnétique. Evidemment, pour être utilisé à grande échelle le fonctionnement d'un tel dispositif au-delà de la température ambiante est indispensable, imposant ainsi un choix adéquat des matériaux magnétiques. Un autre champ d'application de la spintronique concerne l'élaboration de nouvelles mémoires alliant rapidité d'accès, non volatilité de l'information, faible consommation électrique et grande stabilité dans le temps. Dans ces dispositifs, les bits d'information sont codés par les aimantations dans les cellules de stockage (sandwich constitué d'une barrière tunnel entre deux électrodes ferromagnétiques).



**Figure I.4 :** Représentation schématique de trois types de semiconducteurs.  
a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné.  
b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement sur le réseau hôte.  
c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.

Les premières versions de ces nouvelles mémoires sont d'ailleurs commercialisées depuis 2006. Ordre ferromagnétique et propriétés semi-

conductrices coexistent déjà dans les semiconducteurs magnétiques tels les chalcogénures à base de chrome ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\dots$ ) ou d'euporium ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ) dans lesquels les éléments magnétiques forment un réseau ordonné (Figure. I.4.a). Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs «traditionnels» utilisés par l'industrie des semiconducteurs comme Si ou GaAs. Notons par ailleurs que les températures de Curie de ces matériaux sont plutôt basses. Une voie prometteuse dans la quête de nouveaux matériaux combinant à la fois propriétés semi-conductrices et ferromagnétisme consiste à étudier les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces matériaux doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration, un faible pourcentage d'ions magnétiques, par exemple le Manganèse, est incorporé dans un composé semiconducteur (Figure. I.4.b). La mise en application de ces idées avait commencé vers le début des années 80 par l'introduction d'« impuretés » magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semiconducteur de la famille des II-VI comme par exemple ZnSe ou ZnS. Dans ces matériaux, le cation magnétique vient en substitution du cation de l'hôte semiconducteur comme par exemple dans les tellures  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  et  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [14, 15]. L'utilisation du manganèse dans l'élaboration de DMS II-VI trouve son intérêt dans sa solubilité exceptionnelle pouvant atteindre 90% dans cette famille de semiconducteurs. Comparativement, le manganèse est beaucoup moins soluble dans les semiconducteurs III-V.

Dans les semiconducteurs II-VI, la substitution du cation de valence 2 par  $\text{Mn}^{2+}$  ( $[\text{Ar}] 3d^5$ ) apporte un spin localisé  $S = 5/2$  mais ne fournit pas de porteurs de charges. Les interactions magnétiques dominées par l'échange direct antiferromagnétique entre les atomes de manganèse

conduisent à des phases antiferromagnétiques, paramagnétiques ou verre de spin. Avec la position des niveaux d'énergie des états donneurs ou accepteurs correspondant à l'introduction d'éléments de transition dans une matrice hôte II-VI. Ces niveaux sont donnés par rapport au haut de la bande de valence. Les positions des niveaux donneurs sont associées à la transition d'un ion  $M^{2+}$  à  $M^{3+}$ . Tandis que celles des niveaux accepteurs correspondent à la transition d'un ion  $M^{2+}$  à  $M^+$ . Or on peut dire que pour les semiconducteurs II-VI, la position des niveaux accepteurs sont situés bien au dessus du sommet de la bande de valence. Pour obtenir des phases ferromagnétiques, il y a alors nécessité d'apporter des porteurs de charge afin de changer le signe des couplages magnétiques. L'introduction de porteurs peut se faire de plusieurs manières possibles : par application d'une tension de grille, ou en procédant à un co-dopage lors de la croissance des échantillons (par exemple dopage en azote en épitaxie par jets moléculaires) ou alors en utilisant un élément magnétique d'une autre valence comme le Chrome ou le Cobalt. Il est en effet possible d'atteindre des très forts taux de dopage en trous dans les matériaux II-VI [16].

Malheureusement, les températures de Curie des échantillons ferromagnétiques obtenus n'excèdent pas quelques Kelvin. La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [17] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semiconducteur III-V  $In_{1-x}Mn_xAs$  a marqué le début d'une nouvelle ère. Il s'agissait alors d'un événement majeur car pour la première fois en l'absence de co-dopage, des températures de Curie de quelques dizaines de Kelvin étaient atteintes dans un semiconducteur magnétique. Cette découverte a ensuite motivé de nombreuses études sur les semiconducteurs III-V dopés par le manganèse. Il a fallu attendre la fin

des années 1990 pour atteindre des températures de Curie de l'ordre de 110 K avec l'élaboration de DMS basés sur le semiconducteur III-V GaAs dopés par quelque 5% de manganèse [18, 19]. Il faut souligner que cette proportion relativement importante de dopants magnétiques a été rendue possible dans les matériaux III-V par la mise au point de la croissance hors d'équilibre par épitaxie par jet moléculaire à relativement basse température [20, 17]. C'est cette découverte qui a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de l'électronique de spin. D'ailleurs, cet espoir n'a fait que s'amplifier, au début des années 2000, lorsque Dietl et ses collaborateurs prédisent une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [21, 22]. L'étude des semiconducteurs magnétiques dilués III-V semble alors être la voie à suivre pour voir émerger des températures critiques atteignant, voire dépassant, l'ambiante. A la différence des composés II-VI, lors de la substitution du cation  $\text{Ga}^{3+}$  par un ion  $\text{Mn}^{2+}$  on apporte cette fois un trou en plus du spin localisé  $S=5/2$  (orbitales d). L'ion manganèse substituant le Gallium agissant alors comme un accepteur en termes d'électron ou donneur de trous.

### **I-5.2. Les DMS à base de semiconducteurs III-V :**

Les matériaux semiconducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la 5<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se

rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium GaP entrent dans cette catégorie, ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semiconducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. À l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considèrera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes. L'intérêt pratique des semiconducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type  $Ga_xAl_{1-x}As$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As$ , ou quaternaires comme  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ .

### **I-5.3. Les DMS à base de semiconducteurs IV-VI :**

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$  depuis 1986 [23]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.

**I-5.4. Les DMS à base de semiconducteurs IV :**

Les semiconducteurs IV (Si,Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semiconducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semiconducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures). Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn ou Cr, ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn.

## Bibliographie (Chapitre I)

- [1] M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash et al., Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [4] A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190, J. Physique 32 (1971) C1-46, J. Phys. F 6 (1976) 849.
- [5] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [6] Albert Fert et Jean-Pierre Nozières dans le tome 6, fascicule 9 (novembre 2005, pp. 917-1026) des Comptes Rendus Physique de l'Académie des sciences, Paris. (Publication Elsevier France).
- [7] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. J. Phys. , 39 (1), 87 (1978)
- [8] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, Phys. Rev. 124, 373 (1961)
- [9] Ruderman M.A et Kittel C. , Phy.Rev., 1954, 96 P 99.
- [10] Skomski R., Zhou J., Zhang J. et Sellmyer D.J, Journal of applied Physics, 2006 99(8) p. 08D504.
- [11] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983)
- [12] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff,
- [13] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [14] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. Lett. 79, p. 511 (1997).

- [15] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Koleśnik, T. Dietl, B. Barbara, and D. Dufeu, *Phys. Rev. B*, 63, p. 085201 (2001)
- [16] M. Grün, A. Haury, J. Cibert and A. Wasiela *J. Appl. Phys.*, 79, 7386 (1996)
- [17] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 2664 (1992)
- [18] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998)
- [19] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara *Phys. Rev. B*, 57, 2037 (1998)
- [20] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989)
- [21] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand *Science* 287, 1019 (2000)
- [22] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura *Phys. Rev. B* 63, 195205 (2001)
- [23] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R16977.

*Chapitre II*

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

**II-1. Les approximations de base :**

**II-1.1. Hamiltonien exact du cristal: [4, 5]**

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (  $N$  noyaux +  $M$  électrons), l'Hamiltonien total ( $\hat{H}_T$ ) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  :

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

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

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

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

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

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

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

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

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

Soit:

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

**II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :**

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 [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n / m_n \approx 1800$ , cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système  $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$  peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux,  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_R(\vec{r})$  [6].

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

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

le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation I.5 et I.6) [5, 7, 8].

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

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

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

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9,10], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

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

Somme étendue aux  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.8), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

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

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent [11].

Pour trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états monoélectroniques occupés  $N_e$  mis en jeu est très grand, la densité monoélectronique  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

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

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

En 1930 Fock [14] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

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

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «**déterminant de Slater**» [16].

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

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

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [2] :

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

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

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

### II-2.1. Introduction :

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

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

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

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

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

Dans l'équation (II.18),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V_{ee}$ , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(r)$  est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice  $\alpha$ ) :

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

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

## II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

### **Théorème1:**

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

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

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

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

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

### **Théorème 2 :**

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

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

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

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

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

et dont les propriétés sont :

- a)** La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \rho(r) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [3, 22].
- b)** La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### **II-2.3. L'idée de Kohn et Sham :**

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de

considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On définit alors la fonctionnelle

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

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

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

Avec :

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

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique. Donc la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

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

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

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

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

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

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

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

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une

théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [37, 11] (Eq. II.25 et II.29) :

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

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

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

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

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

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

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

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [22]. Il existe ainsi

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

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

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

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

avec le potentiel local  $X_\alpha$

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

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

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

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

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

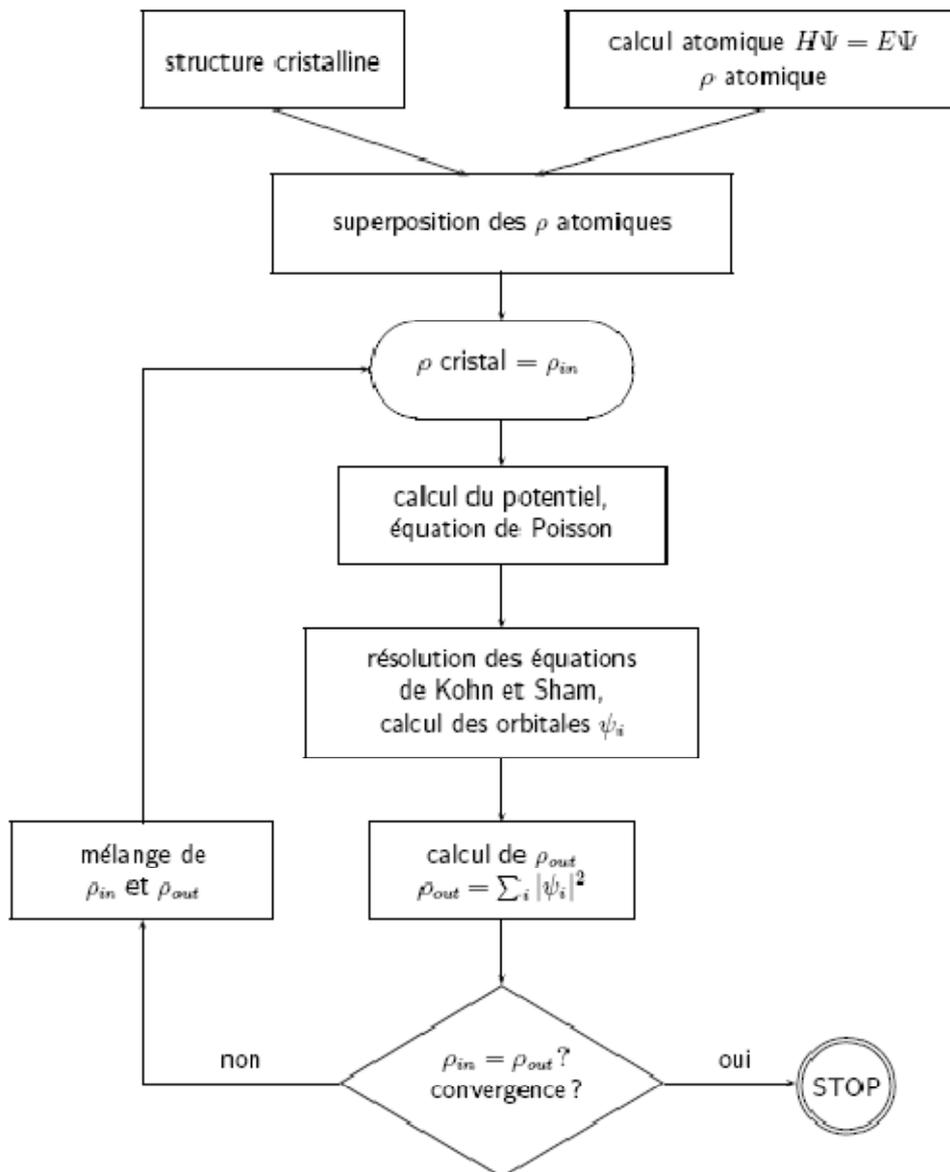
Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime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

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

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21, 11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### II-3. Procédure d'autocoherence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self consistent field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (II.1).



**Figure II-01:** schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

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

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n ,$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

## Bibliographie (Chapitre II)

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [4] Jenő Sólyom, “ Fundamentals of the Physics of Solids” , Volume 1  
Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth,  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich Rössler, Solid State Theory “An Introduction”, Springer (2004).
- [6] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [7] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms  
and Molecules, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover  
Publications (2003 ).
- [9] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin,  
(1964).
- [10] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. Mc  
Graw Hill, (1960).
- [11] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [15] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).

- [18] Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications", Springer London (2007).
- [19] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, 137, N°6, (1965).
- [25] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083, (1971).
- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, (1980).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, (1977).
- [29] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15:5049-5065, (1977).
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [31] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev., 81:385-390, (1951).
- [32] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5:2466-2468, (1972).

*Chapitre III*

*La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW*

### III-1 Présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2, 3].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [4] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots\dots(\text{III.1})$$

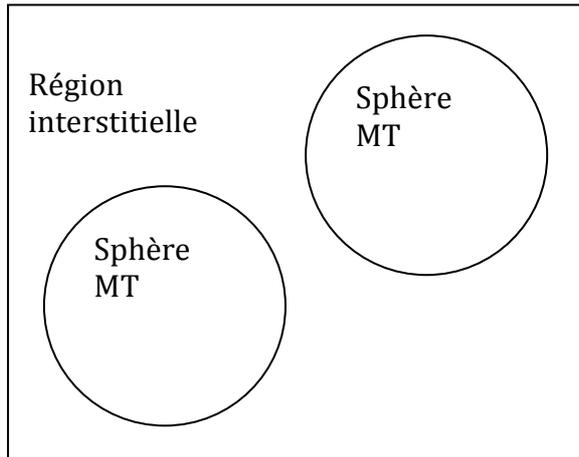
Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### III-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III .01).



**Figure III-1:** Potentiel « Muffin-Tin »

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

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

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère *MT*,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \dots\dots\dots(III.3)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(III.4)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2}U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \dots\dots\dots(III.5)$$

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

**III-3 Principe de la méthode FP-LAPW : [6]**

Dans la méthode FP-LAPW [7, 8, 9], les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW (III .3) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \dots\dots\dots(III.6)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(III.7)$$

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

APWs. Par conséquent, la fonction  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \dots\dots\dots(\text{III.8})$$

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

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

Takeda et Kubler [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que

l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### **III-3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) : [6]**

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [9]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales

différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### **III-3.2. Construction des fonctions radiales : [6]**

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

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

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

systeme, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n ,$$

## Bibliographie (Chapitre III)

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [7] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [8] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [9] A. Canning, W. Mannstadt , A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

*Chapitre IV*

Résultats et interprétations

#### IV-1. Description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes mondiaux [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8].

Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure IV.1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

1)- une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.

2)- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

**NN** : Un programme qui calcule les distances entre proches voisins, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : un programme produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure des bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

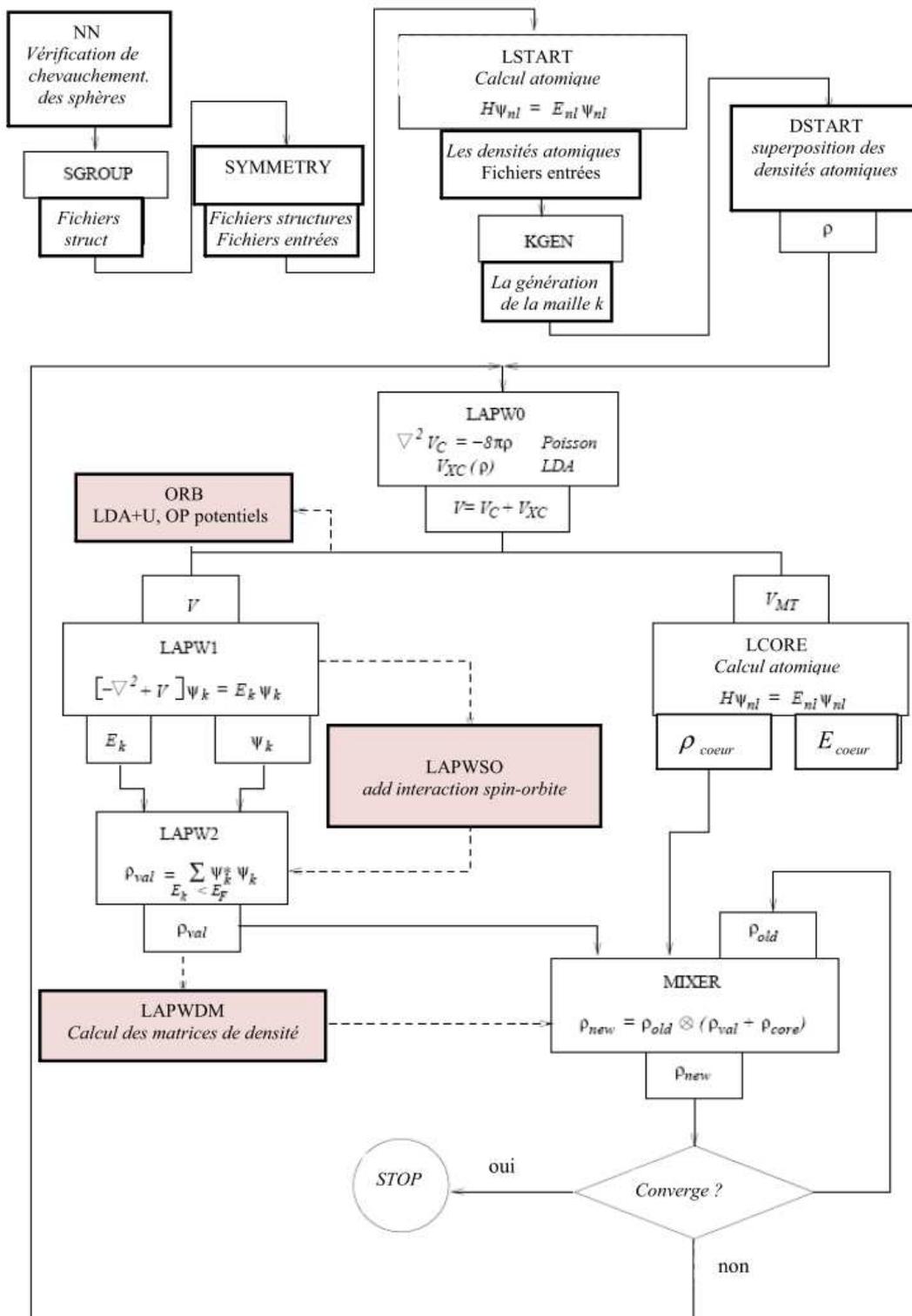
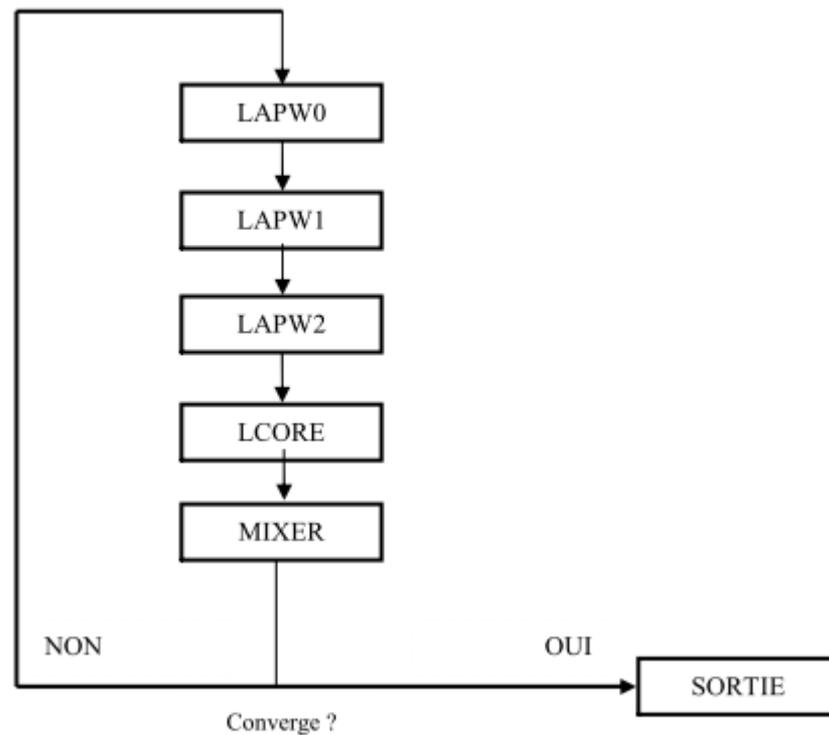


Figure IV.1 : Cycle utilise par l'organigramme du code WIEN2k [9].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la figure (IV.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:



**Figure IV.2 :** Le schéma du cycle SCF de WIEN2K [10]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure des bandes, densité d'états, ...etc.

#### **IV-2. Détails des calculs :**

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé BeSe dopé par l'atome de vanadium (V) sont faites dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12]. Dans notre travail, nous employons le code de WIEN2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [1, 2]. Dans cette méthode, les équations de Kohn-Sham [13] sont résolues par une approche variationnelle, on utilisant l'idée de l'approximation dite Muffin-tin (MT) [14]. Cette approximation consiste à diviser la maille unitaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de muffin-tin, centrées sur les différents sites atomiques, et la région interstitielle [15]. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne. C'est-à-dire que dans la sphère muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes [10]. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » (potentiel complet). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus précises à ce jour.

Dans ce travail nous avons effectué des études des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur sélénure de béryllium dopé par le vanadium  $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  à la concentration  $x= 0.25$  à l'aide du code WIEN2k, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) proposé en 2006 par Z. Wu, R.E. Cohen [16]. Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques

autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{\max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff  $R_{\text{MT}} k_{\max} = 10$  (où  $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [17]. La configuration électronique de chaque élément appartenant à la constitution de notre composé est: Vanadium ( $^{23}\text{V}$ ):  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ , le Béryllium ( $^4\text{Be}$ ):  $1s^2 2s^2$  et le Sélénium ( $^{34}\text{Se}$ ):  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$ .

Les rayons de Muffin-Tin ont été choisis pour avoir des valeurs de 2.37, 2.24, 2.1 u.a. pour les atomes V, Be et Se [18], respectivement. L'intégration a été effectuée sur les points  $k$  spéciaux de la zone de Brillouin, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [19]. Pour générer le potentiel auto-cohérent et la densité de charge, la totalité de la cellule unitaire du réseau réciproque a été divisée en  $4 \times 4 \times 4$  parallélépipèdes pour les deux composés BeSe et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ , ce qui résulte respectivement à 8, et 10 points de  $k$  indépendants pour le composé binaire et ternaire dans le domaine irréductible de la zone de Brillouin, après que le cycle auto-cohérent est obtenu. Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre dix et douze points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [20] donnée par :

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

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

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

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

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

**IV-3. Propriétés structurales :**

**IV-3.1. Description des structures :**

Le matériau BeSe appartient à la famille des semiconducteurs de type II-VI les chalcogénures de béryllium (BeS, BeSe et BeTe) qui cristallisent dans la structure zinc blende. Le séléniure de béryllium BeSe est un semiconducteur polaire dont la maille élémentaire est constituée de deux éléments, un de la colonne II (Be) et l'autre de la colonne VI (Se) du tableau périodique. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation (Be) et un anion (Se), et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. La maille conventionnelle de la structure zinc blende de BeSe est représentée dans la figure IV.3 [21]. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc).

Les chalcogénures de béryllium se distinguent par la taille des cations (les ions Be) qui est extrêmement petite comparée à celle des anions (S, Se, Te) excepté pour BeO [22]. Ceci implique un rapport inhabituel entre les rayons ioniques, de l'ordre de 4.5 pour les composés BeS, BeSe et BeTe de structure zinc blende.

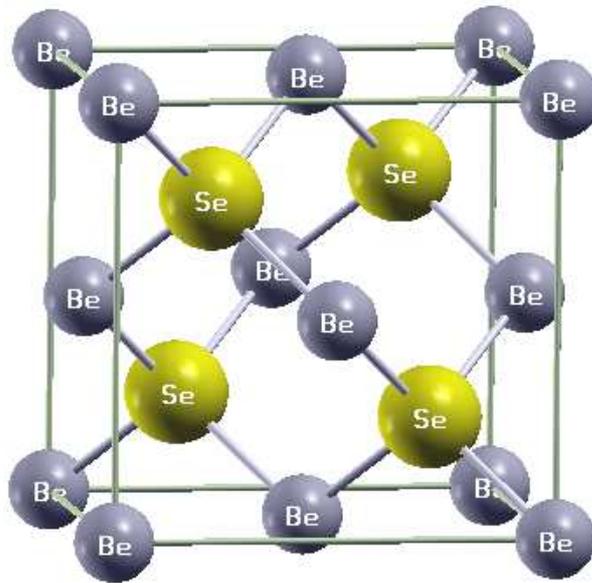


Figure IV.3 : Structure cristalline zinc blende de BeSe

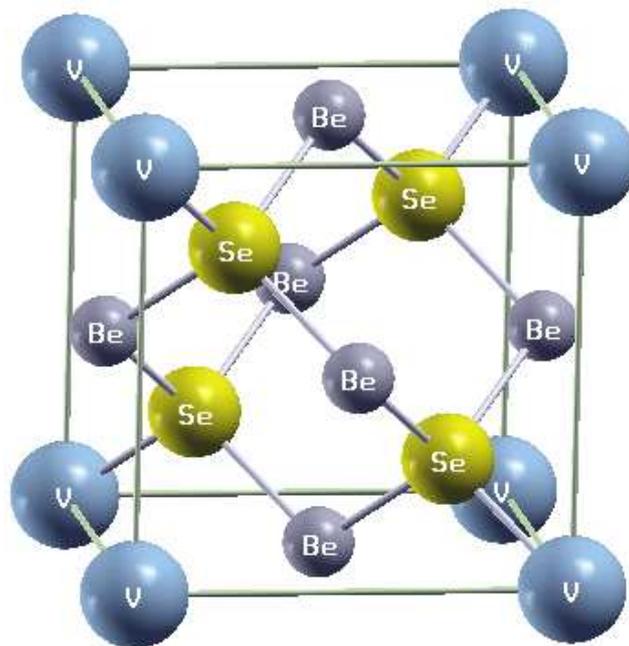


Figure IV.4: Structure cristalline de la supercelle de 8 atomes du matériau  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ .

Nous étudions le semiconducteur sélénure de béryllium BeSe dopé au vanadium (V) en se basant sur la structure zinc blende. Dans cette maille l'atome Be est situé à la position (0, 0, 0) et l'atome Se à (0.25, 0.25, 0.25) avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . On construit la supermaille  $\text{Be}_3\text{VSe}_4$  de 8 atomes par substitution d'un cation de béryllium (Be) par le vanadium (V) à la position (0,0,0). On obtient la supermaille de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  (1x1x1) maille élémentaire de 8 atomes avec la concentration  $x = 0.25$ , avec le groupe d'espace  $P\bar{4}3m$  (voir figure IV.4)

#### **IV-3.2. Paramètres d'équilibre :**

Nous avons calculé les paramètres d'équilibre du matériau BeSe et du composé ternaire  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  de 8 atomes pour la concentration  $x = 0.25$  de V. Les diagrammes des figures IV-5 et IV-6 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de BeSe et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ , respectivement. Ces courbes sont ajustées par l'équation de Murnaghan [20], afin de calculer l'énergie totale pour chaque composé, le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée ( $B'_0$ ). Nos calculs sont représentés dans le tableau IV-1 où figurent d'autres résultats théoriques [18] et expérimentaux [23] à des fins de comparaison.

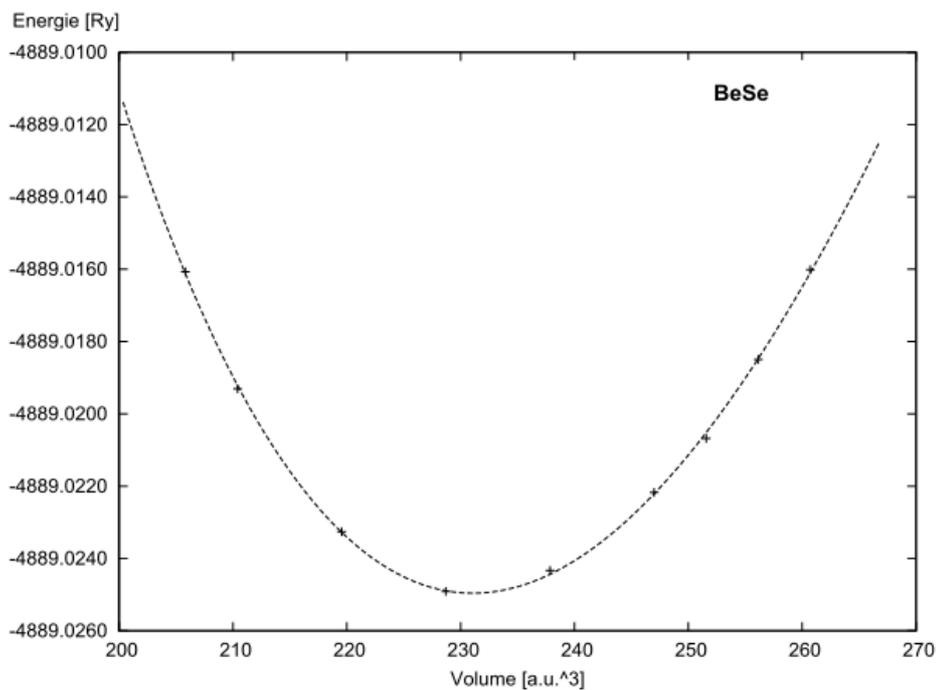
Nos calculs pour le composé binaire sont en accord avec les résultats expérimentaux [23] et en particulier pour le paramètre de réseau de BeSe, par conséquent nos calculs sont très significatifs par rapport aux résultats expérimentaux. Les paramètres d'équilibre calculés ( $a_0$ ,  $B_0$ ) des deux composés avec GGA-WC sont plus proches aux calculs de M. Sajjad et al. [18] par la même approximation (GGA-WC), nous remarquons des petits écarts. Toutefois, l'augmentation du paramètre ( $a_0$ ) du composé ternaire  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$

est due au fait que le rayon ionique de l'atome de vanadium (V) est supérieur à celui de l'atome béryllium (Be). Le module de compressibilité ( $B_0$ ) du composé binaire est supérieur à celui du  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ , qui signifie que ce dernier est facilement compressible par rapport au composé BeSe.

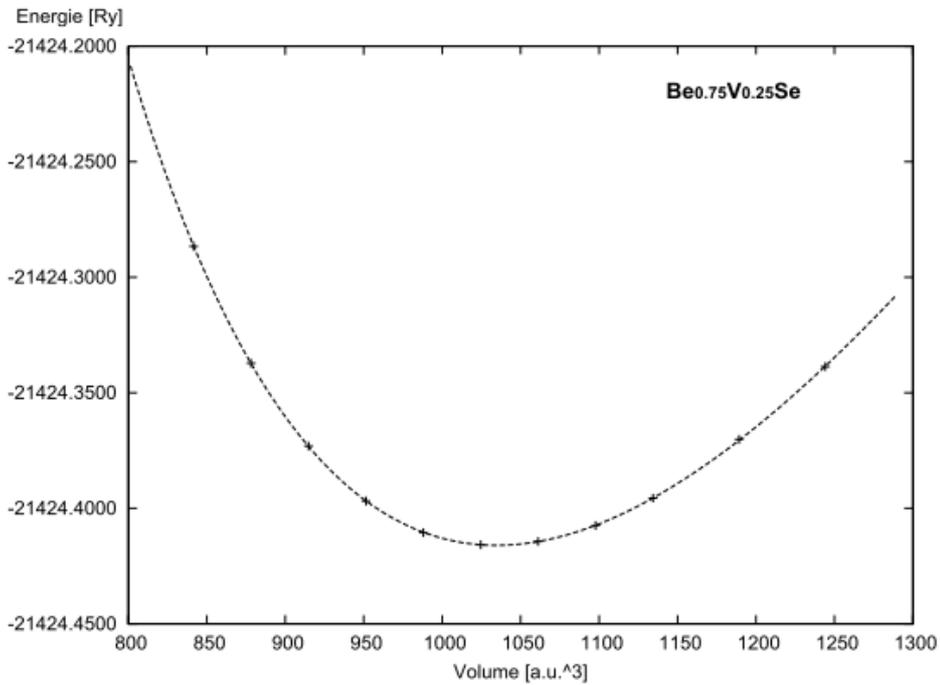
**Table IV -1 :**

Paramètres d'équilibre  $a_0$ ,  $B_0$ , et  $B'_0$  des matériaux BeSe et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ .

Composé	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
BeSe	5.143	80.47	3.03
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	5.350	73.11	4.18
Autres calculs			
BeSe	5.14 [18]	75.86 [18]	4.00 [23]
	5.137 [23]	92.20 [23]	
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	5.34 [18]	72.73 [18]	



**Figure IV.5 :** Variation de l'énergie totale de BeSe en fonction du volume.



**Figure IV.6 :** Variation de l'énergie totale de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  en fonction du volume.

En fin, les résultats des paramètres des réseaux et les modules de compressibilités des deux composés  $\text{BeSe}$  et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  trouvés par l'approximation GGA-WC sont en bon accord avec les récents calculs théoriques de M. Sajjad et al. [18]. Aussi nous remarquons également la bonne concordance du paramètre de réseau du composé binaire avec le résultat expérimental [23].

#### IV-4. Propriétés électroniques des composés BeSe et Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se :

##### IV-4.1. Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Divers travaux ont été effectués par les méthodes de premier principe dans sur les matériaux BeS, BeSe et BeTe dans la structure zinc blende (B3) dopés par les éléments de transition. L'étude théorique récente de M. Sajjad et al. [18] du composé Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se a montré clairement la création d'une forte hybridation entre l'orbitale p (Se) avec l'orbitale 3d de l'atome de métal de transition (V) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi  $E_F$ . Les constantes des réseaux théoriques sont utilisées pour calculer les densités d'états électroniques (DOS) et les structures des bandes en spins polarisés des composés BeSe et Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se. Les densités d'états électroniques sont calculées par une simple technique d'histogramme qui nécessite beaucoup de points  $k$  [24]. Les courbes des densités d'états totales et partielles en spins polarisés de Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se sont illustrées par la figure IV-7.

Dans le Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se quand l'atome V est substitué sur le site cationique de Be, et sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par l'ion (Se), les orbitales 3d (V) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin; un triplet des états de haute énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un doublet des états de basse énergie  $e_g$  ( $d_{x^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$ ) symétriques [25]. la PDOS de la figure IV-7 montre que les états  $t_{2g}$  se situent au-dessus des états  $e_g$ , ce qui signifie que l'atome (V) est située dans un environnement tétraédrique, où l'énergie des états  $e_g$  est inférieure à l'énergie des états  $t_{2g}$  à cause de la faible interaction de Coulomb [26].

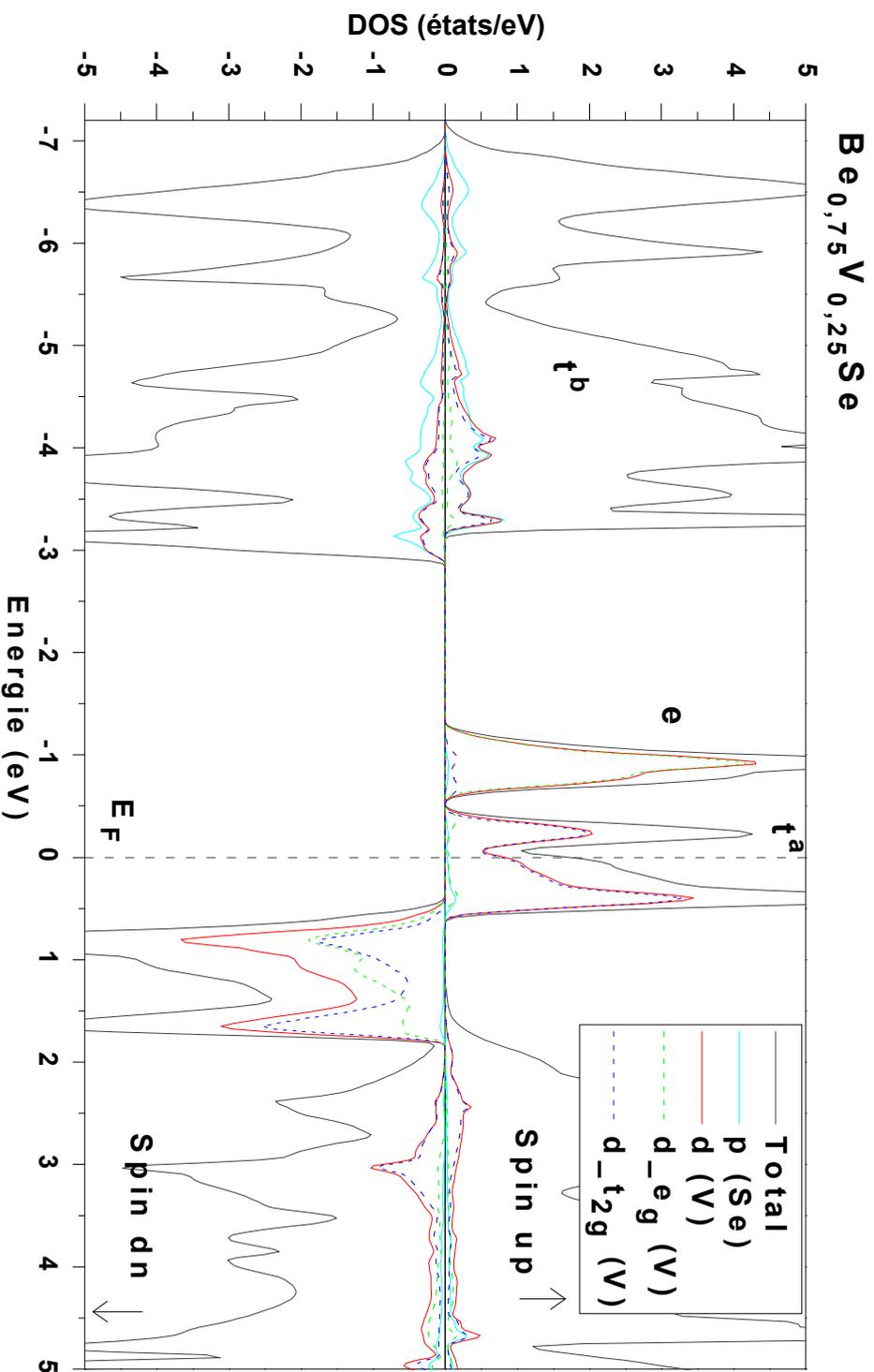


Figure IV-7 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Be<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>Se.

La figure IV-7 de la DOS de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  montre que la partie supérieure de la bande de valence des spins majoritaires et la partie inférieure de la bande de conduction des spins minoritaires est dominé par les états 3d de métal de transition (V). Les spins minoritaires sont semiconducteurs, tandis que les spins majoritaires sont métalliques à cause de la forte hybridation entre les états p (Se) et 3d- $t_{2g}$  (V) qui domine le gap. L'hybridation domine la partie supérieure des états de la bande de valence entre l'énergie -0.51 eV et 0.62 eV. Tandis que les PDOS montrent qu'il existe une forte hybridation entre les états 3d (V) et p (Se) qui forme la bande de valence du semiconducteur hôte. Cela crée les états liants (*bonding states*) ( $t^b$ ) dans les bandes de valence et les états anti-liants (*anti – bonding states*) ( $t^a$ ) dans la bande interdite (*band gap*). D'autre part, les états  $e_g$  s'étendent à la région interstitielle, d'où on remarque qu'une faible l'hybridation résulte entre ces états et la bande de valence qui crée les états non-liants (*non – bonding states*) ( $e$ ) dans la bande interdite [27].

Les propriétés ferromagnétiques de GaN dopé avec le vanadium (V) ont été étudiées par K. Sato et al. [28] qui ont prédit que de mécanisme qui détermine le magnétisme dans ce matériau est dû à l'interaction ferromagnétique de double d'échange dans laquelle les états anti-liants ( $t^a$ ) sont partiellement occupés par les électrons. D'autre part et selon K. Sato et al. [27, 28] l'état ferromagnétique est stable par le mécanisme de double échange lorsque les états anti-liants délocalisés ( $t^a$ ) sont partiellement occupés. Dans ce cas l'hybridation entre les états anti-liants de l'orbitale 3d (V) et les états p (Se) stabilise l'état fondamental ferromagnétique associé avec le mécanisme de double échange [29].

#### IV-4.2. Structure des bandes :

Les structures des bandes en spins polarisés des composés BeSe et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées respectivement par la figure IV-8 et IV-9. On illustre que pour le BeSe, les structures des bandes des spins majoritaires et minoritaires sont symétriques et révèlent une propriété semiconductrice. Contrairement pour le  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  qui montre un caractère métallique pour les spins majoritaires et semiconducteur pour les spins minoritaires. Par conséquent, ce matériau est de caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin magnétique égale à 100 %, et semble être un bon candidat pour les applications de l'électronique de spin.

D'autre part, pour le  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  les spins majoritaires sont métalliques à cause de forte l'hybridation p-d et spins minoritaires sont semiconducteurs, cette polarisation en spin création d'un gap demi-métallique  $G_h$  dans les états des spins minoritaires. Il est déterminé comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de conduction (BC) par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de valence (BV) [30]. Contrairement on distingue que le composé binaire BeSe ne présente pas une polarisation en spin car ses structures des bandes montre une symétrie entre des spins majoritaires et minoritaires qui sont similaires de caractère semiconducteur.

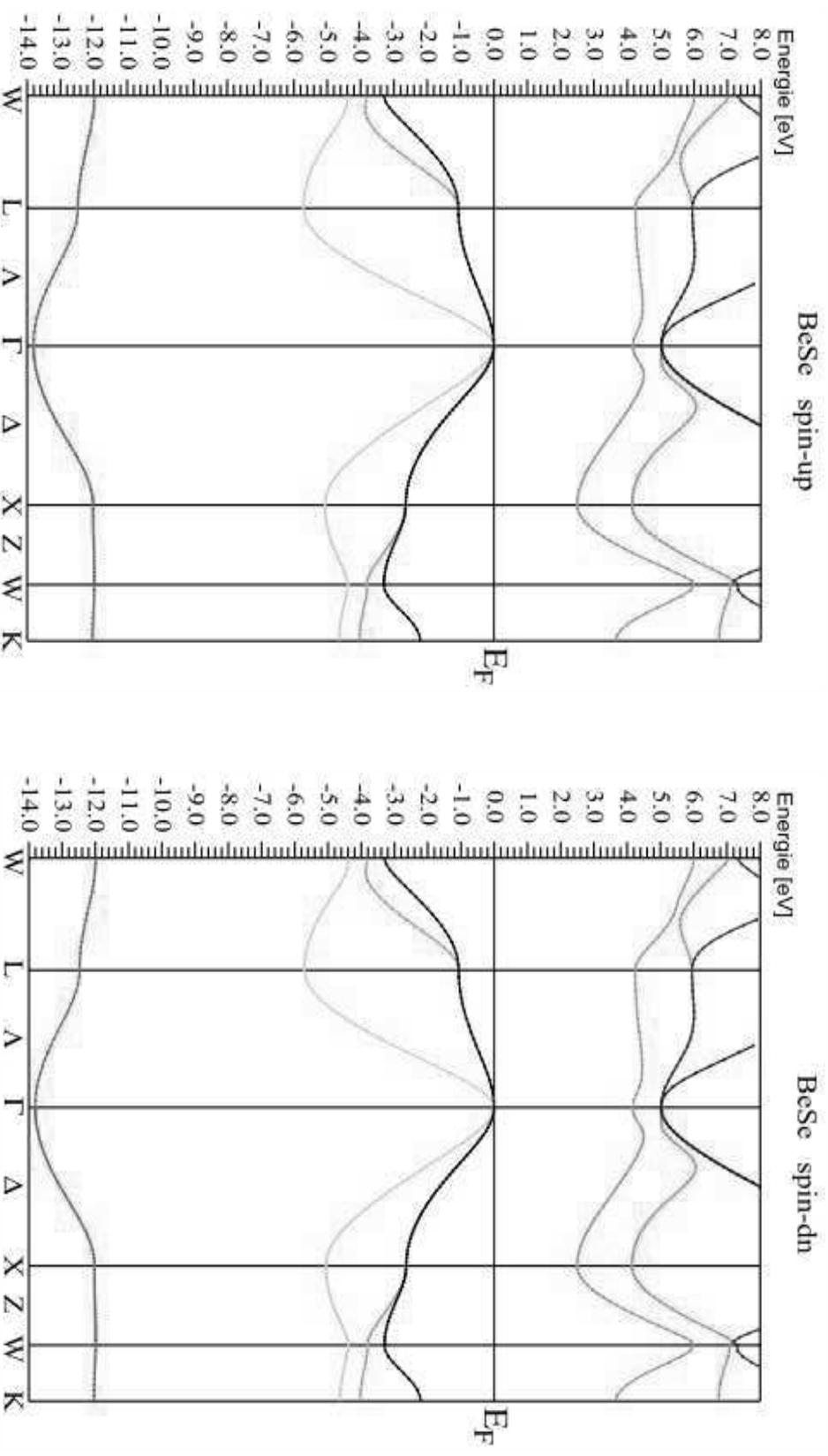
Les calculs de l'énergie du gap ( $E_g = 2.49$  eV) de BeSe et le gap demi-métallique ferromagnétique ( $E_g = 3.29$  eV) et le gap demi-métallique ( $G_h = 0.39$  eV) des spins minoritaires du composé  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  avec d'autres résultats théoriques [18] et expérimental [31] sont représentés dans le

tableau IV-2. L'analyse de ces résultats montre l'existence des écarts entre nos calculs par GGA-WC et le travail théorique de M. Sajjad et al. [18] par l'approximation de la densité locale modifiée de Becke et Johnson (mBJLDA) [32], cette différence est due à la performance de la méthode mBJLDA qui est améliorée significativement pour évaluer les gaps des semiconducteurs [18]. On remarque aussi que le matériau BeSe a un gap indirect entre qui est situé entre les deux points de haute symétrie X et  $\Gamma$ , mais les spins minoritaires de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  montrent que le maximum de la BV et le minimum de la BC sont situés au point gamma  $\Gamma$ , qui indique que ce matériau est caractérisé par un gap demi-métallique ferromagnétique direct.

**Tableau IV.2 :**

Les calculs des énergies de gap de BeSe et le gap demi-métallique ferromagnétique  $E_g(eV)$  et le gap demi-métallique  $G_h(eV)$  des spins minoritaires de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ .

Composé	$E_g(eV)$	$G_h(eV)$
BeSe	2.49	
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	3.29	0.39
Autres calculs		
BeSe	3.50 [18], 4.50 [31]	
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	3.86 [18]	0.30 [18]



**Figure IV-8 :** Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de BeSe.

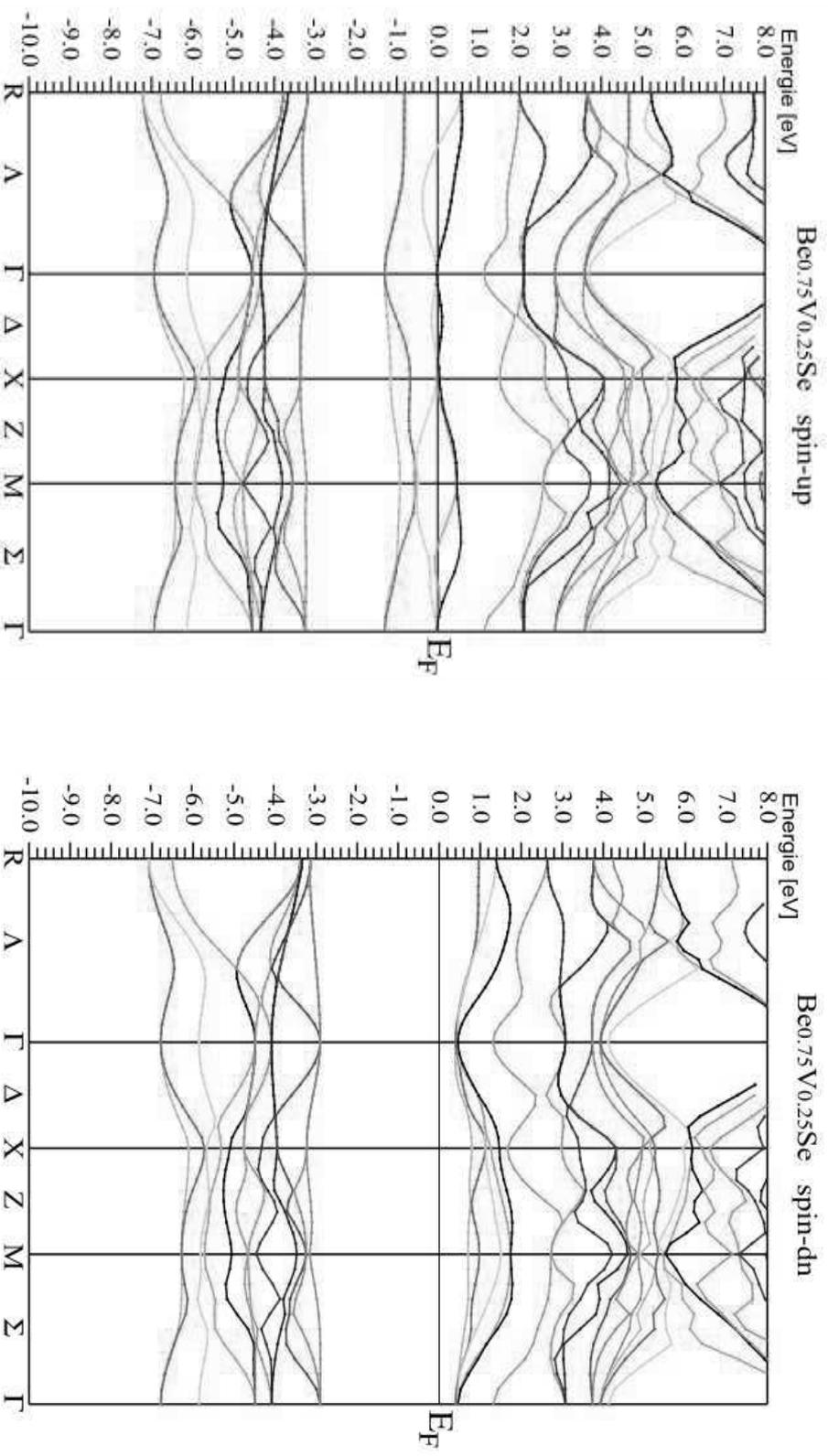


Figure IV-9 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ .

#### IV-5. Propriétés magnétiques du composé $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ :

Quand l'atome V est substitué sur le site cationique de Be dans le matériau  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ , V contribue à la bande de valence deux électrons. Par conséquent les états  $3d^3 - e_g^2 t_{2g}^1$  (V) deviennent partiellement remplis par trois électrons car les états  $e_g$  sont totalement remplis par deux électrons et les états  $t_{2g}$  sont partiellement remplis par un électron, ce qui conduit à la création d'un moment magnétique total égal à  $3 \mu_B$  ( $\mu_B$  est le magnéton de Bohr). Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes V, Be et Se du composé  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  et d'autres résultats théoriques [18] sont représentés dans le tableau IV.3.

Le tableau IV.3 montre que le moment magnétique total égal à  $3 \mu_B$  qui confirme le caractère demi-métallique du matériau étudié [18]. La contribution majoritaire de ce moment est due au moment magnétique de vanadium, et des petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autres sites Be, Se et interstitiel à cause de l'hybridation p-d. Le moment magnétique de Se est négatif qui explique l'interaction antiferromagnétique entre les spins des atomes V et Se, tandis que l'interaction ferromagnétique est observée entre les spins des atomes V et Be.

#### Tableau IV.3 :

Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels pour  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ .

Composé	Total ( $\mu_B$ )	V ( $\mu_B$ )	Be ( $\mu_B$ )	Se ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	3.00	2.137	0.178	- 0.065	0.753
Autres calculs [18]					
$\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$	3.00	2.22	0.04	- 0.01	

## Bibliographie (Chapitre IV)

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, *Micron* 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev.* B42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Computer Physics Communications* 126, 294–309 (2000).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140: A1133-A1138, (1965).
- [14] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Computer Physics Communications* 130, 233–243 (2000).

- [15] Karlheinz Schwarz, *Journal of Solid State Chemistry* 176, 319–328, (2003)
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [17] D. J. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [18] M. Sajjad, S. Manzoor, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, *J. Magn. Magn. Mater.* 379, 63 (2015)
- [19] H. J Monkhorst and J.D pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [20] F. D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ; 5390 (1944).
- [21] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [22] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 52: 7058, 1995.
- [23] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 7058.
- [24] P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev B* 49, 16223 (1994).
- [25] X.Y. Cui, B. Delley, A.J. Freeman, C. Stampfl, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 016402
- [26] R. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 290.
- [27] K. Sato, P. H. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0. 7 (2003) 2855.
- [28] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L485.
- [29] H. Akai, *Phy. Rev. Lett.* 81 (1998) 3002.
- [30] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun.* 133 (2005) 301.
- [31] C. Narayana, V.J. Nesamony, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 14338.
- [32] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

*Conclusion*

## Conclusion :

Dans ce travail nous avons étudiés les propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du semiconducteur sélénure de béryllium dopé par le vanadium  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ , par l'utilisation des calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité fondés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite dans le code WIEN2k.

A l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) nous avons calculé les paramètres d'équilibre de l'état fondamental des deux matériaux  $\text{BeSe}$  et  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  qui sont significatifs par rapport aux récents calculs théoriques par la même méthode. Le paramètre de réseau du matériau ternaire augmente à cause de la différence de la taille entre les rayons atomiques de l'impureté de vanadium et l'atome de béryllium.

L'analyse des propriétés électroniques et magnétiques nous ont permis de distinguer en détails la nature demi-métallique ferromagnétique du composé  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ . Les structures électroniques révèlent que les spins majoritaires sont métalliques à cause de l'hybridation caractéristique entre des états p de l'atome de sélénium (Se) et les états 3d de l'atome de vanadium (V) qui domine le niveau de Fermi, tandis que les spins minoritaires exhibent un caractère semiconducteur avec un gap demi-métallique. D'autre part le moment magnétique total de  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  égal à  $3\mu_B$  confirme la nature demi-métallique du matériau étudié.

En fin nous avons prouvé que le matériau  $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$  est caractérisé par un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin magnétique égale à 100 %, et il est prédit comme un candidat promoteur pour les applications de l'électronique de spin.