

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE 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

Mlle. **BENHAMIDI Rafika**

Sur le thème

**Etude par les méthodes de premier principe des propriétés  
électroniques et magnétiques de SrO dopé par le vanadium**

Soutenu le 15/06/2017 devant le jury composé de

Mr MESKINE	Mohamed	Maître de conférences A	(Université de Saïda)	Président
Mr DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Rapporteur
Mr MOKADDEM	Allel	Maître de conférences A	(Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh)	Co-encadreur
Mr ZEMOULI	Mostefa	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Examineur
Mme. HACHEMAOUI	Malika	Maître de conférences B	(Université de Saida)	Examineur

**Année Universitaire 2016 - 2017**

# *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 à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, et à Monsieur MOKADDEM Allel co-encadreur, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'ils trouvent 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 MESKINE Mohamed maîtres de conférences à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur ZEMOULI Mostefa et Mme. HACHEMAOUI Malika maîtres de conférences à l'université de Saïda, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce mémoire de master.*

---



*SOMMAIRE*

---

# Table des matières

Introduction générale .....	01
Bibliographie .....	06
<b>CHAPITRE I</b> <b>(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS )</b> .....	<b>07</b>
I-1. L'électronique de spin (spintronique).....	08
I-2. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	09
I-3. Famille de semiconducteurs magnétiques .....	10
I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	10
I-4.1. Interaction d'échange sp – d .....	10
I-4.2. Le double échange .....	12
I-4.3. Le super-échange .....	13
I-4.4. Le couplage RKKY .....	15
I-5. Définition d'un matériau demi-métallique .....	16
I-6. Les différents types de DMS .....	17
I-6.1. Les DMS à base de semiconducteurs IV-VI .....	17
I-6.2. Les DMS à base de semiconducteurs III-V .....	17
I-6.3. Les DMS à base de semiconducteurs II-VI .....	18
I-6.4. Les DMS à base de semiconducteurs IV .....	19
Bibliographie .....	20

---

## CHAPITRE II

<b>{ La théorie de la fonctionnelle de la densité ( Density Functional Theory )" DFT " }</b>	22
<b>II-1. Les approximations de base</b> .....	23
<b>II-1.1. Hamiltonien exact du cristal</b> .....	23
<b>II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	24
<b>II-1.3. Approximation de Hartree</b> .....	25
<b>II-1.4. Approximation de Hartree-Fock</b> .....	27
<b>II-2. Présentation de la DFT</b> .....	28
<b>II-2.1. Introduction</b> .....	28
<b>II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</b> .....	30
<b>II-2.3. L'idée de Kohn et Sham</b> .....	31
<b>II-2.4. Equations de Kohn et Sham</b> .....	33
<b>II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	34
<b>II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	37
<b>II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel</b> .....	38
<b>Bibliographie</b> .....	40

## CHAPITRE III

<b>Methodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b> .....	42
<b>III.1. Présentation de la méthode (FP-LAPW)</b> .....	43
<b>III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b> .....	43
<b>III-3. Principe de la méthode FP-LAPW</b> .....	47
<b>III-3.1. Les rôles des énergies de linéarisation</b> .....	49
<b>III-3.2. Construction des fonctions radiales</b> .....	50
<b>Bibliographie</b> .....	52

---

## CHAPITRE IV

( Résultats et interprétations ) .....	53
IV-1. Description du code wien2k .....	54
IV-2. Détails des calculs .....	58
IV-3. Propriétés structurales des composés SrO et Sr <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O .....	60
IV-3.1. Représentation des structures .....	60
IV-3.2. Paramètres d'équilibre.....	62
IV-4. Propriétés électroniques des composés SrO et Sr <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O .....	64
IV-4.1. Densités d'états électroniques (D.O.S) .....	64
IV-4.2. Structures de bandes .....	66
IV-5. Propriétés magnétiques des composés SrO et Sr <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O .....	69
Bibliographie .....	70
Conclusion .....	72

---

*Introduction générale*



## Introduction générale :

L'électronique de spin ou la spintronique est une nouvelle discipline qui cherche à exploiter le spin (moment magnétique) de l'électron plus sa charge pour transmettre et traiter l'information. Cette propriété n'est pas utilisée en électronique classique, la spintronique [1] cherche à utiliser cette caractéristique supplémentaire de l'électron (moment magnétique) pour contrôler les courants de spin afin d'améliorer la performance des dispositifs de traitement de d'informatique et stockage des données [2]. Dans les années 70, Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, 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 magnétorésistance 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 DMSs 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.

L'oxyde de strontium SrO appartient à la famille d'oxydes de métaux alcalino-terreux, il est considéré comme un semiconducteur à large gap de type II-VI. Le SrO est un matériau d'intérêts considérables pour plusieurs applications technologiques dans divers domaines allant de la catalyse à microélectronique [7]. Les propriétés structurales, électronique et élastiques l'oxyde de strontium ont été étudiées par plusieurs méthodes théoriques [8-18]. Récemment, S. Berri et al. [19] ont étudié les structures électroniques et les propriétés magnétiques de SrO dopé aux deux (Cr, Mn) impuretés

magnétiques. Ils ont prédit le comportement demi-métalliques ferromagnétique dans  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Mn})_x\text{O}$  aux concentrations de 0.25 et 0.75 par l'utilisation des méthodes de premier principe [19].

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau SrO dans la structure NaCl (B1) dopé par l'ion magnétique de vanadium (V). Nous avons investigué le comportement demi-métallique ferromagnétique de  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  afin de prédire la possibilité d'explorer ce caractère pour de possibles applications de l'électronique de spin. Les propriétés précitées sont calculées par l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [20] implémentée dans code WIEN2K, où l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé de Z. Wu, R.E. Cohen (GGA-WC) [21].

Ce mémoire de master contient quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) et l'origine des différentes interactions magnétiques dans ces matériaux. Le deuxième chapitre consiste en une discussion sur les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger tels que l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) [22] et l'approximation Hartree-Fock. Ensuite on passe à la reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT, qui à été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [23], 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. 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 est consacré à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) (LAPW). Dans quatrième chapitre, nous décrivons les détails de nos calculs par l'utilisation du code WIEN2k [24] ainsi que nous interprétons nos résultats trouvés des propriétés structurales, électroniques magnétiques de  $\text{Sr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  à la concentration  $x = 0.25$  par rapport à autres travaux théoriques et expérimentaux, 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] C. Noguera, *Physics and Chemistry of Oxides Surface*, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [8] O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen, *Solid State Commun.* 55, 351 (1985).
- [9] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz, *Phys. Rev. B* 43, 9228 (1991).
- [10] H. Zhang, M.S.T. Bukowinski, *Phys. Rev. B* 44, 2495 (1991).
- [11] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 52, 4 (1995).
- [12] A. Zupan, I. Petek, M. Causa, R. Dovesi, *Phys. Rev. B* 48, 799 (1993).
- [13] K.N. Jog, R.K. Singh, S.P. Samyal, *Phys. Rev. B* 31, 6047 (1985).
- [14] M.J. Mehl, R.J. Hemley, L.L. Boyer, *Phys. Rev. B* 33, 8685 (1986).
- [15] P. Cortona, A.V. Monteleone, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 8983 (1996).
- [16] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* 344, 334 (2004).
- [17] S.P. Singh, S. Gupta, S.C. Goyal, *Physica B* 391, 307 (2007).
- [18] P. Bhardwaj, S. Singh, N.K. Gaur, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1366.
- [19] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, M. Attallah, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 38, 101 (2015)
- [20] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190 (2003)
- [21] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [22] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864, 136 (1964).
- [24] 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 L'électronique de spin (spintronique) :**

L'électronique de spin est une discipline récente intermédiaire entre l'électronique et le magnétisme qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons [1]. Elle permet d'ouvrir de nouvelles possibilités de traitement des données et stockage de l'information par le contrôle des courants de spins afin d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [2]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Cette combinaison demande la plupart du temps d'associer plusieurs matériaux dans une seule structure ayant les propriétés désirées. 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]. Ce domaine de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich88-Binash89) avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (giant magnéto Resistance). L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin. Par exemple, on pourrait développer des dispositifs fondés sur des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Les premières études ont porté sur les semiconducteurs II-VI comme le CdTe ou le HgTe dopés par du Mn.

L'effort de recherche s'est ensuite orienté vers les III-V suite à l'observation du ferromagnétisme dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  et le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  [4]. Depuis 1996, le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  est le semiconducteur ferromagnétique le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-VI est en grande partie compris. Beaucoup d'expériences d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  dans GaAs ont été réalisées avec succès, démontrant l'intérêt des DMS pour l'électronique de spin.

## **I.2 Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :**

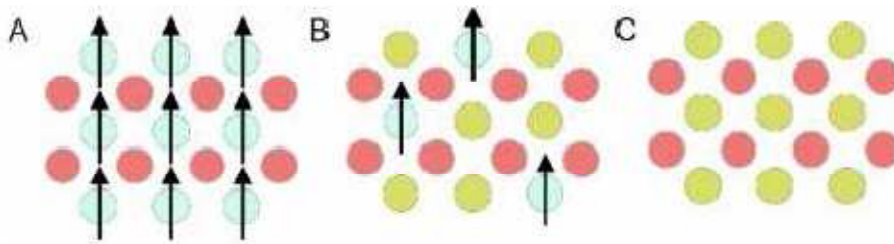
Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semiconductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semiconductrices. La dénomination «dilué» provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semiconductrice [5]. 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 verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre les états d-d. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [6]. Entre temps le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [7]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un



Semiconducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme a 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  $T_C = 173$  K [8]. Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante.

### **I.3 Familles de semiconducteurs magnétiques :**

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : Le semiconducteur ou les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués ou les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.



**Fig. I.1** Classification des semiconducteurs magnétiques. (A) Semiconducteur magnétique concentré (CMS), (B) Semiconducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semiconducteur non magnétique.

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

#### **I.4.1 Interaction d'échange sp-d :**

Dans un semiconducteur les porteur délocalisés peuvent se situer soit dans la bande de conduction (conduction de type n), soit dans bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement

formée à partir des fonctions d'onde des cations (Cr dans le cas de CrO) et leur symétrie est celle des électrons. La bande de valence est essentiellement formée à partir de fonction d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère " p".

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition tels que Mn et Co et les éléments "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semiconducteur magnétique dilué. On écrit, d'après Bastard et Kossut [9], ce terme sous la forme d'un hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = \sum J (R_i - r) S_i s \quad (I.1)$$

où :  $S_i$  est le spin des ions magnétiques en position  $R_i$ ,  $S$  le spin des porteurs délocalisés (en position  $r$ ).  $J$  l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétique sont répartis aléatoirement dans la matrice semiconductrice, nous pouvons remplacer le spin  $S_i$  par sa moyenne  $\langle S \rangle$ . C'est l'approximation du champ moyen.

$$H = \sum J (R_i - r) \langle S \rangle s \quad (I.2)$$

Donc l'hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés peut comme suite :

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

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

Où :  $\chi N_0$  est la concentration de ions magnétique,  $\langle S \rangle$  sont respectivement moments magnétiques des ions et des porteur délocalises.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les constant d'échange (interaction s-d et p-d), ces constant peuvent être positifs (interaction ferromagnétique) ou négative (interaction antiferromagnétique).

### I.4.2 Le double échange :

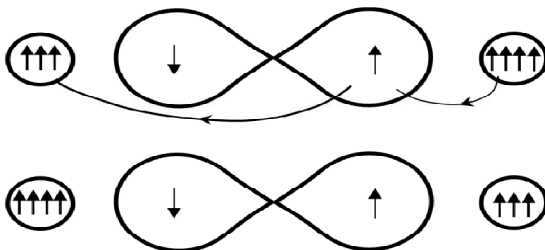
Une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique a été observé par Jonker et van santen [10, 11] dans les manganites substitués,  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent, et pour expliquer ceci Zener [12] a proposé un mécanisme nommé le "double échange" qui fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations de manganèse de charges 3+ et 4+ qui sont séparés par une grande distance pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

La configuration du système (Fig. I-2), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées  $\Psi_1 : \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$  et  $\Psi_2 : \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$ . En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes :  $\Psi^+ = \Psi_1 + \Psi_2$  et  $\Psi^- = \Psi_1 - \Psi_2$ .

L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation de spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

$$\Psi_1 = \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$$

$$\Psi_2 = \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$$



**Fig. I.2** Double échange. Cas de deux ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  séparés par un ion oxygène

### **I.4.3 Super échange :**

L'antiferromagnétisme par l'interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de  $\text{LaMnO}_3$  [13]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion). Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p. Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

Goodenough et al. [14] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. La figure I.3, donne les différentes configurations cation anion cation à  $180^\circ$ . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale eg à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Le cas où les deux orbitales eg sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle identique pour les deux cations de se trouver sur l'orbitale vide eg. Ainsi, nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3, un des cations a une orbitale eg à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Le champ cristallin dans ces trois cas est de symétrie octaédrique tandis que les ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le ZnO dopé au Co voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique. Ceci mène à une position en énergie des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  inversée par rapport à ce premier cas, mais le même raisonnement sur l'ordre magnétique peut être toujours appliqué. Puisque la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion.

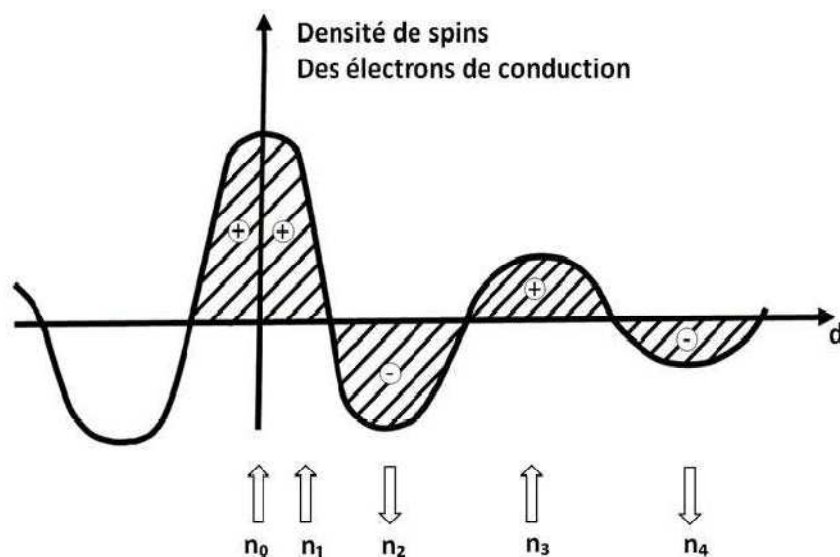
  

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

**Fig. I.3** Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à  $180^\circ$  et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

#### I.4.4 Le couplage RKKY (Ruderman-kittel-kasuya-Yoshida)

L'interaction RKKY (Ruderman-kittel Kasuya Yoshida) est une interaction d'échange indirecte. Cette interaction est très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares. Dans ce modèle, le signe du couplage  $J$  dépend de la distance entre deux ions magnétiques, ferromagnétique et antiferromagnétique (Fig. I.4). Le couplage RKKY est appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/anti ferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique ou semiconductrice [15].



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

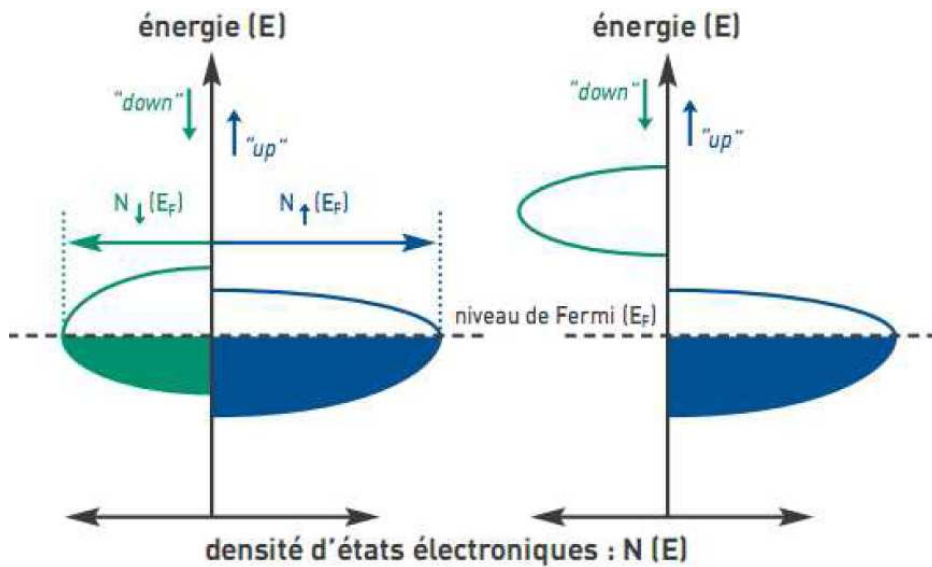
### **I.5 Définition d'un matériau demi-métallique :**

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.5) Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin ( $P$ ) du matériau par la relation:

$$P = \frac{N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F)}{N^\downarrow(E_F) + N^\uparrow(E_F)} \quad (I.5)$$

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 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 Fig. I.5). Dans ce cas, la polarisation est totale et vaut 100 % [16].



**Fig. I.5** Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semiconductrices hôte en plusieurs types : Les III- V, les IV, les IV-IV et les II-VI.

## **I-6. Les différents types de DMS :**

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

Les DMS à base de semiconducteur IV-VI ont une plus grande densité de porteurs ce qui favorise les interactions d'origine ferromagnétique sur celles d'origine antiferromagnétiques. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue depuis 1986 dans  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  [17]. La structure cristalline de ces matériaux est différente, alors ils ne sont pas compatibles avec ceux constituant les électroniques modernes.

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

Les DMS à base de semiconducteur III-V (essentiellement dopés au manganèse) fait l'objet de beaucoup de publications. Le premier composé étudié en couche mince est l'arséniure d'indium dopé Mn.



Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène de  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [18], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [19]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet depuis 1996 [20], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS à base des semiconducteurs III-V composés des de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

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

Les DMS à base des semiconducteur II-VI, essentiellement le tellurure et le séléniure, dopés au manganèse (Mn), au fer (Fe) ou au cobalt (Co) ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétique de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super échange antiferromagnétiques entre les spins localises. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorpores. Les progrès des techniques décroissances et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteur ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [21]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ). Dans les DMS II-VI (CdTe, ZnSe), les ions

magnétiques sont isoélectriques, donc ils ne changent par les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

#### **I-6.4 Les DMS à base de semiconducteur IV:**

Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [22] ou Cr [23], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [24].

*Bibliographie (Chapitre I)*

---

- [1] G.A. Prinz, *Science*, 282 (5394), 1660–1663 (1998)
- [2] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661–680 (2003)
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, *Phys. Rev. Lett.*, 61(21), 2472–2475 (1988)
- [4] A.E. Berkowitz, R.J. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.*, 68(25), 3745–3748 (1992)
- [5] B. Yahiaoui (Auteur), B. Doumi (Rapporteur), *Mémoire de Master*, université de Saida : Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Électroniques et Magnétiques de Chalcogénures de Béryllium BeS, BeSe et BeTe dopés par Cr, (2015).
- [6] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. B*, 55(6) : R3347–R3350, (1997)
- [7] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L.L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (17), 1849 (1989)
- [8] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. in 27th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J. Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005)
- [9] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. *J. Phys.* , **39** (1), 87 (1978)
- [10] G. H. Jonker et J. H. van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950)
- [11] J. H. van Santen et G. H. Jonker, *Physica*, 16, 599 (1950)
- [12] C. Zener, *Phys. Rev.* 83, 299 (1951)
- [13] G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, 16:337, (1950)

- [14] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnotet N. Menyuk. Phys.Rev, 124 :373, (1961)
- [15] M. A. Rudermann and C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954); T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956); K. Yoshida, Phys. Rev. 106 (1958)
- [16] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983)
- [17] T.Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, et al. Phys.Rev.Lett, 56 :777,(1986)
- [18] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989)
- [19] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992)
- [20] Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996)
- [21] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D’aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev.Lett., 79, p. 511, (1997)
- [22] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, 047204, (2003)
- [23] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, Appl. Phys. Lett., (2003)
- [24] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E.Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002)

*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:**

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,  $\hat{V}_T$  [4, 5]:

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

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:

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

**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].

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

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) :**

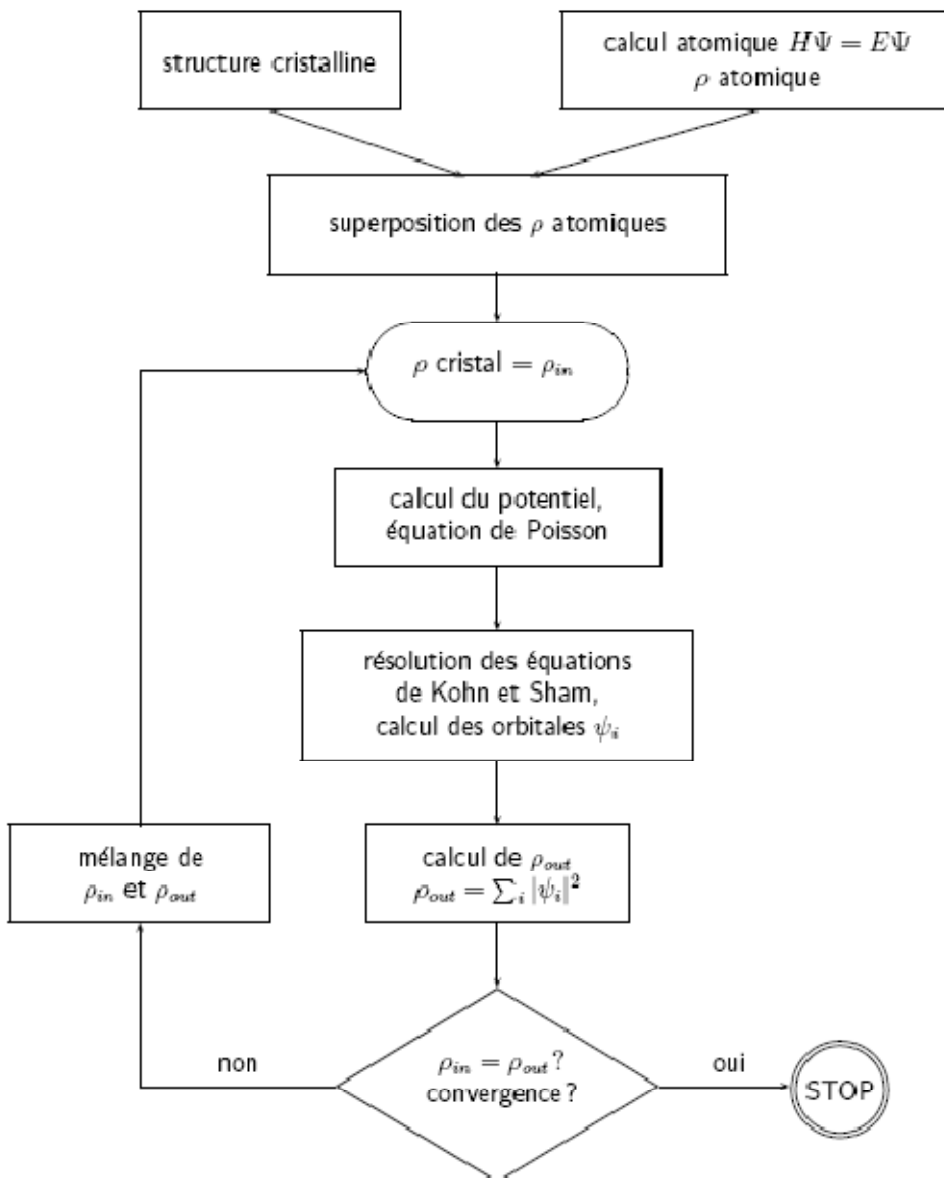
Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime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

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

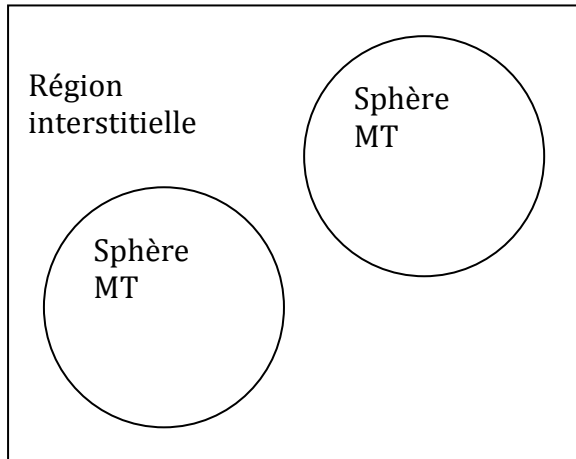
Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW »

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 :

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

$V(r)$  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 :**

Dans la méthode FP-LAPW [6, 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 ( $E_l$ ) :**

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 [6, 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 :**

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 [6]. 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.

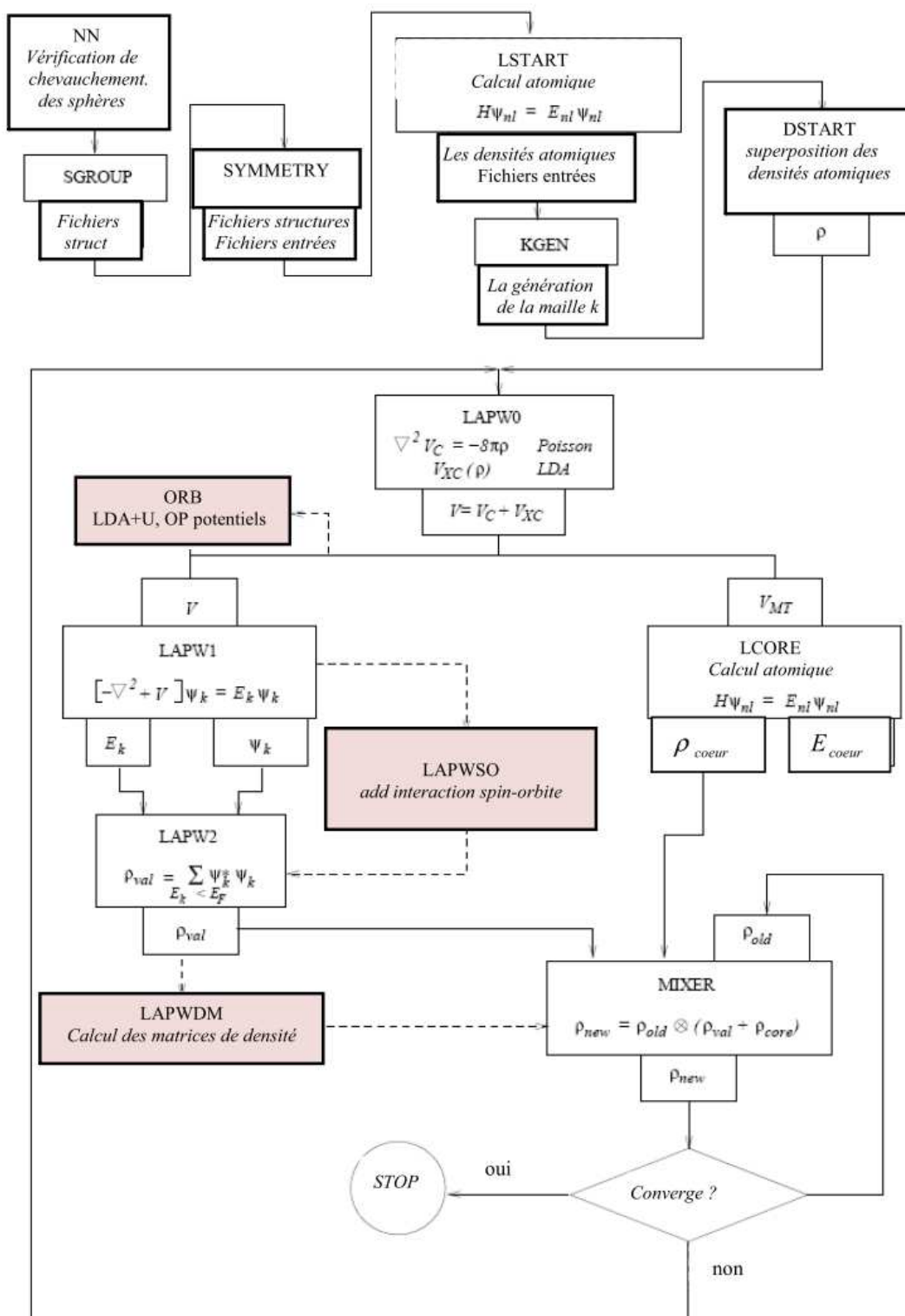
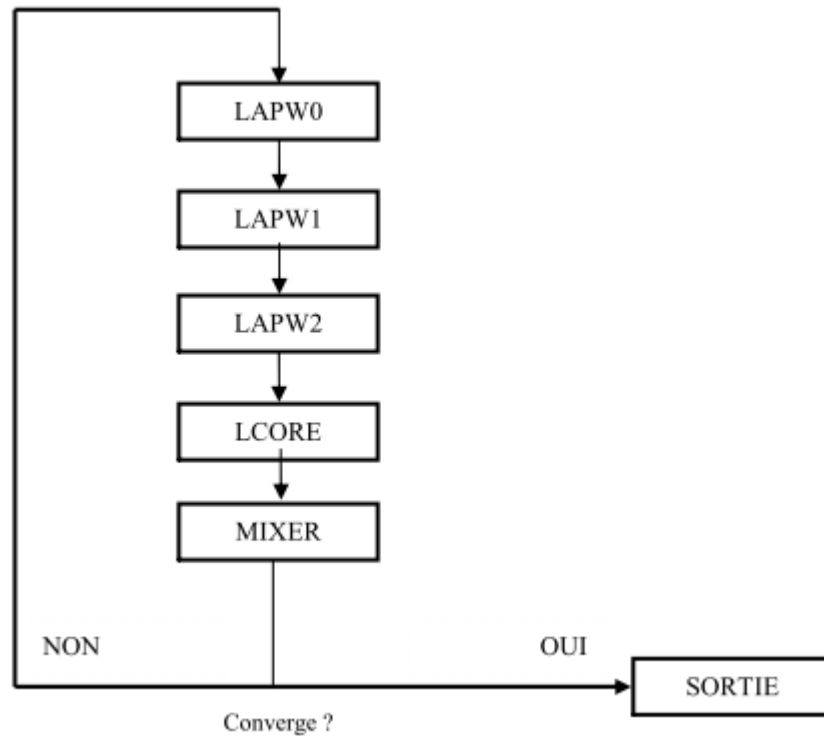


Figure IV.1 : Cycle utilise par l'organigramme du code WIEN2k [9].

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 :**

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau SrO dopé par l'atome magnétique de vanadium (V) par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12]. Nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [1, 2] implémentée dans le code de WIEN2k. Dans la méthode FP-LAPW, les équations de Kohn-Sham [13] sont résolues dans le cadre de l'approche variationnelle par l'utilisation de 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.

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques de SrO vanadium tel que le  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  à la concentration  $x=0.25$  par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) [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  $R_{MT} k_{max} = 8$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [17]. La configuration électronique de chaque élément appartenant à la composition de notre matériau est: le Vanadium ( $^{24}V$ ): [Ar]  $3d^3 4s^2$ , Strontium ( $^{38}Sr$ ): [Kr]  $5s^2$ , et l'Oxygène ( $^8O$ ):  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

Les valeurs des rayons de Muffin-tin sont utilisés aussi grands que possible pour les atomes V, Sr et O de telle sorte que les sphères ne se chevauchent pas. Nous avons effectué l'intégration sur les points  $k$  spéciaux de la zone de Brillouin par le schéma de Monkhorst et Pack [18]. Pour générer le potentiel auto-cohérent et la densité de charge, 8 et 10 points de  $k$  indépendants dans le domaine irréductible de la zone de Brillouin sont utilisés respectivement pour le composé binaire SrO et ternaire  $Sr_{0.75}V_{0.25}O$ , après que le cycle auto-cohérent est obtenu. Pour les propriétés structurales, l'optimisation des paramètres structuraux nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, donc nous répétons le procédé d'itérations jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre dix et dix sept points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume par utilisation l'équation de Murnaghan [19] donnée par :

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

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

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

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

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

**IV-3. Propriétés structurales :**

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

Le SrO appartient à la famille des semiconducteurs de type II-VI. Il cristallise dans la structure Rocksalt ou NaCl (B1) dans les conditions normales et à la pression de 36 GPa il subisse une transition de phase structurale de B1 à B2 [20, 21]. La maille élémentaire (NaCl) de la structure SrO est constituée de deux atomes, le (Sr) qui appartient à la colonne II et le (O) à la colonne VI du tableau périodique. Tandis que, la maille primitive comporte deux éléments un cation (Sr) et un anion (O), chacun deux est entouré de six atomes voisins, formant ainsi un octaèdre.

La figure IV. représente la maille conventionnelle de la structure NaCl (B1) de SrO avec le groupe d'espace N° 225 ( $Fm\bar{3}m$ ), où l'atome Sr est situé à la position (0, 0, 0) et l'atome O à (0.5, 0.5, 0.5). On construit la supermaille  $Sr_3VO_4$  de 8 atomes par la substitution d'un cation de strontium (Sr) par un atome de vanadium (V) à la position (0, 0, 0). On obtient la supermaille de  $Sr_{0.75}V_{0.25}O$  de 8 atomes avec la concentration  $x = 0.25$  de structure cubique avec le groupe d'espace N° 221 ( $Pm\bar{3}m$ ) (Voir Fig. IV.4).

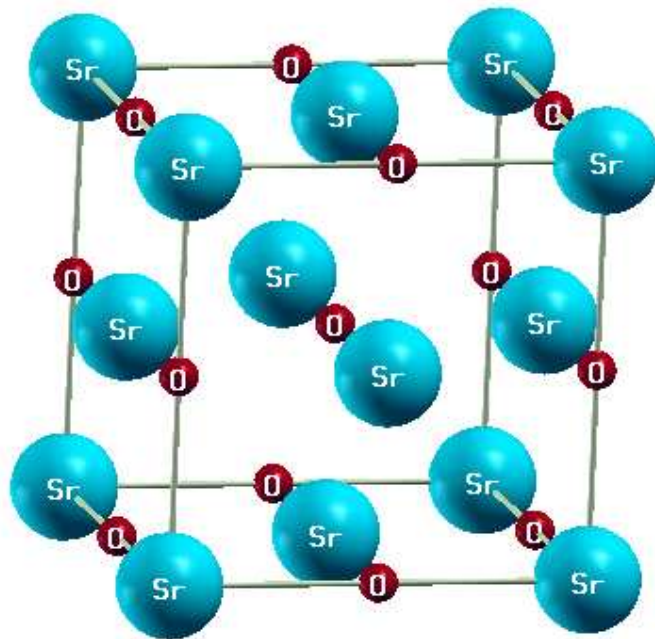


Figure IV.3 : Structure cristalline NaCl (B1) de SrO.

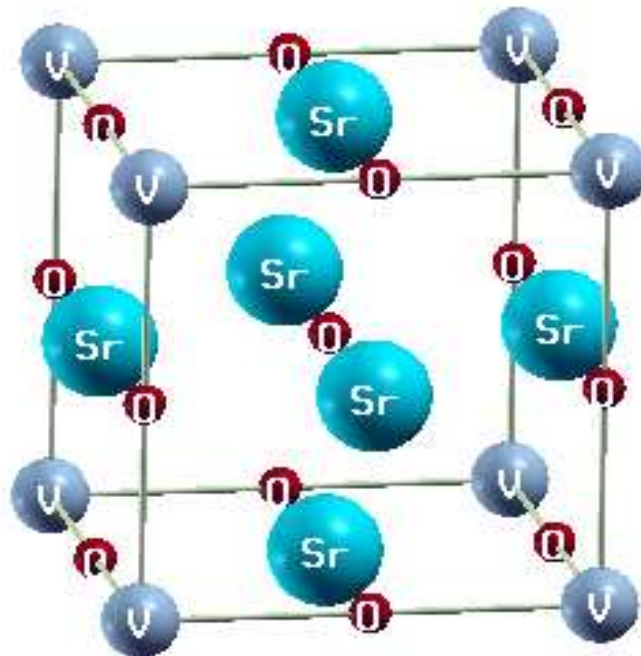


Figure IV.4: Structure cristalline de la supermaille de 8 atomes de  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ .

### IV-3.2. Paramètres d'équilibre :

Les variations des énergies totales en fonction des volumes de SrO et Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O sont présentées par les figures IV-5 et IV-6, respectivement. Ces courbes sont ajustées par l'équation de Murnaghan [19] afin de calculer les paramètres structuraux tels que le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée ( $B'_0$ ) de SrO et du composé dopé Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O. Le tableau IV-1 représente nos résultats avec d'autres calculs théoriques [22] et expérimentaux [23] à des fins de comparaison.

Nos calculs des paramètres  $a_0$  et  $B_0$  de SrO semblent très proches avec les valeurs expérimentales [23], qui indique que l'approximation GGA-WC est très significative pour l'optimisation des propriétés structurales. Nous remarquons aussi que ces paramètres sont en bon accord avec les calculs théoriques [22] par la même méthode GGA-WC avec des petits écarts. La constante de réseau Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O est petite par rapport à celui de SrO car le rayon ionique de l'atome (V) est inférieur à celui de Sr. Par conséquent, Le module de compressibilité de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O est supérieur à celui de SrO, donc il résulte que le SrO est facilement compressible par rapport au Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O.

**Table IV -1 :**

Paramètres d'équilibre  $a_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  des matériaux SrO et Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O.

Composé	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Méthode
SrO	5.125	92.45	4.57	GGA-WC
Sr <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O	4.945	108.33	4.46	GGA-WC
Autres calculs				
SrO	5.21 [22]	83.04 [22]	4.21 [22]	GGA-WC
	5.16 [23]	91.00 [23]	4.30 [23]	Expérimental

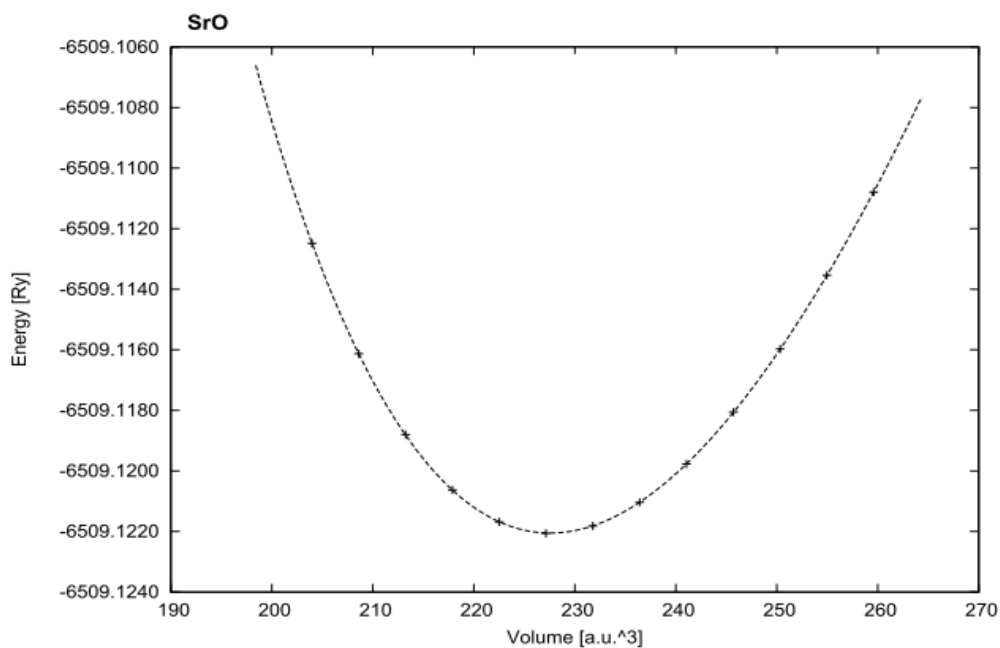


Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale de SrO en fonction du volume.

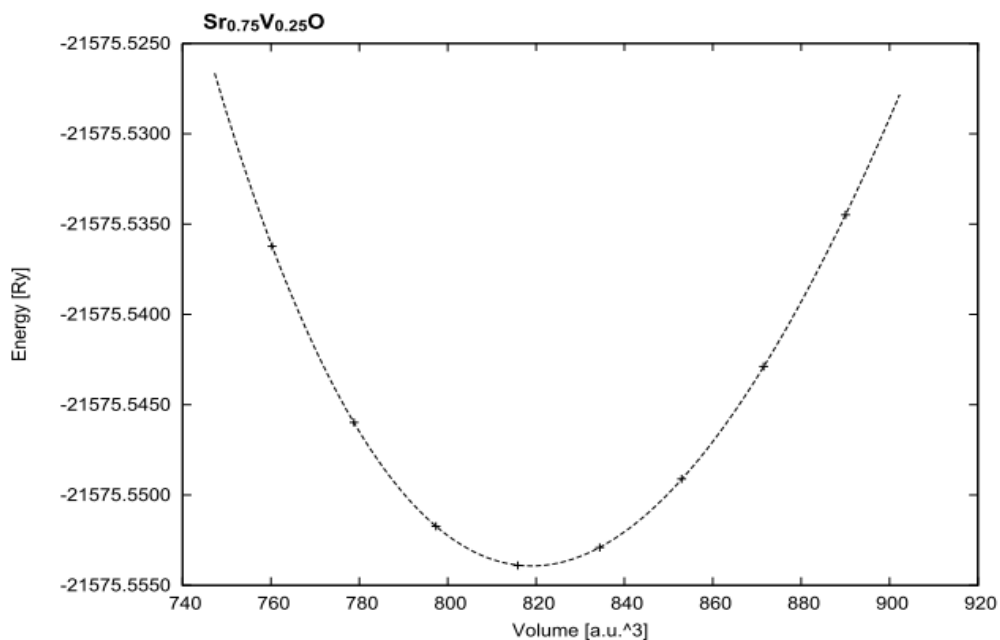


Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O en fonction du volume.

#### IV-4. Propriétés électroniques des composés SrO et Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O :

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

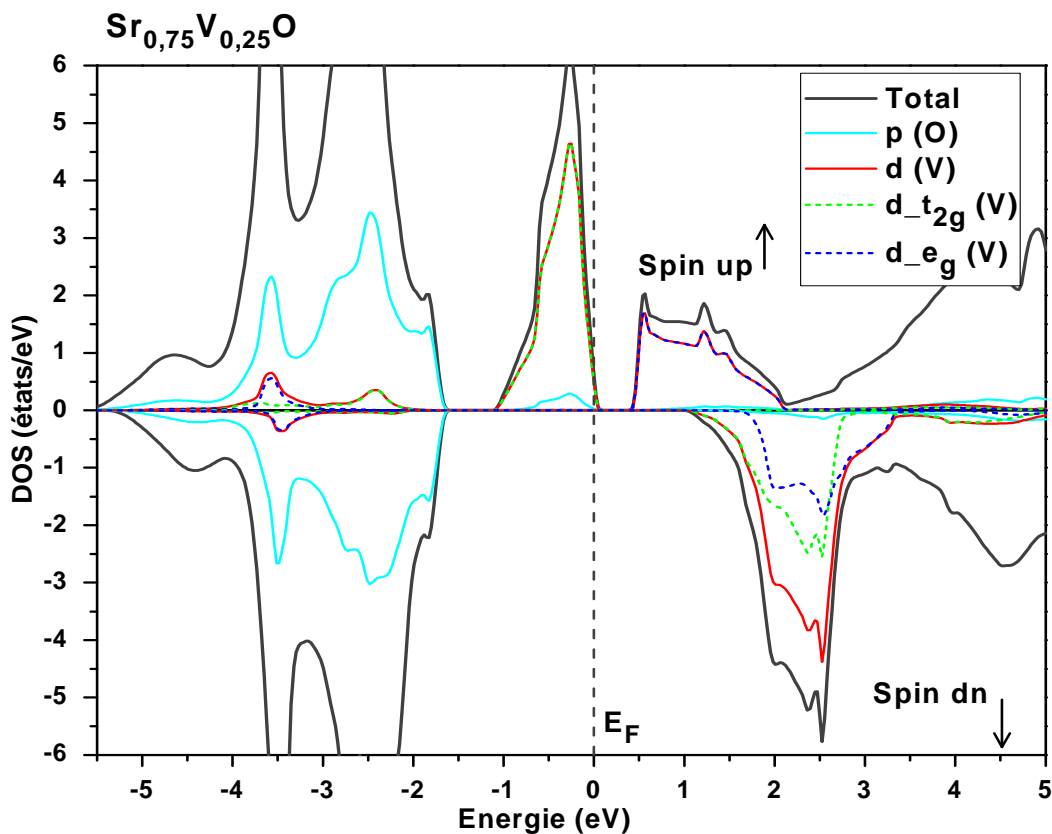
Nous avons utilisé les constantes des réseaux théoriques pour calculer les structures électroniques de nos matériaux. Les densités d'états électroniques (DOS) totales (T) et partielles (P) de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O sont représentées par la figure IV-7. Ces figures exhibent que les spins majoritaires (S<sub>Ma</sub>) sont métalliques et les spins minoritaires (S<sub>Mi</sub>) montrent un caractère semiconducteur (gap).

Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est occupé par les électrons pour les S<sub>Ma</sub>, il est dominé par une large hybridation entre les états 3d de (V) et p de (O), tandis que  $E_F$  est vide pour les S<sub>Mi</sub> qui sont inoccupés. Par conséquent, le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O révèle un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100%.

Dans la supermaille de 8 atomes de SrO, l'atome de Sr est substitué par le vanadium (V), on obtient le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O. Dans ce matériau le vanadium est entouré par six ions d'oxygène (O), formant un champ cristallin octaédrique. Sous l'effet de champ cristallin, les orbitales 3d (V) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se divisent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin; un triplet des états de basse énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un doublet des états de haute énergie  $e_g$  ( $d_{x^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$ ) symétriques. La PDOS montrent que des états  $e_g$  se situent au-dessus les états  $t_{2g}$ , qui indique que l'atome de V est situé dans un environnement octaédrique [24]. On remarque aussi de la TDOS de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O que la partie supérieure de la bande de valence des spins majoritaires et la région inférieure de la bande de conduction des spins minoritaires est principalement dominée par les états 3d de (V). Les spins

majoritaires sont métalliques due à la forte hybridation entre les états 3d- $e_g$  de (V) et p de (O) qui domine le gap.

L'interaction ferromagnétique dans les DMSs est expliquée par mécanisme de double d'échange qui provient des états anti-liants partiellement occupés par les électrons [25, 26]. Cependant pour le composé  $Sr_{0.75}V_{0.25}O$  la forte l'hybridation entre les états anti-liants de l'orbitale 3d de (V) partiellement remplis et les états p de (O) stabilise l'état fondamental ferromagnétique associé avec le mécanisme de double échange [27].



**Figure IV-7** : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Sr_{0.75}V_{0.25}O$ .



#### IV-4.2. Structures de bandes :

Les figures IV-8 et IV-9 montrent les structures de bandes en spins polarisés des matériaux SrO et Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. On constate de ces figures que les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires de SrO sont symétriques de nature semiconducteur. Tandis que pour le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O, les bandes révèlent un caractère métallique pour les spins majoritaires et semiconducteur pour les spins minoritaires. Par conséquent, le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O est un matériau ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin magnétique égale à 100 %.

Le matériau binaire SrO révèle un gap indirect qui est situé entre les points de haute symétrie  $\Gamma$  et X. Tandis que la forte l'hybridation entre les orbitales 3d de (V) et p (O) crée un gap demi-métallique ferromagnétique et un gap demi-métallique ( $G_h$ ) pour les spins minoritaires de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O. Le  $G_h$  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) [28, 29].

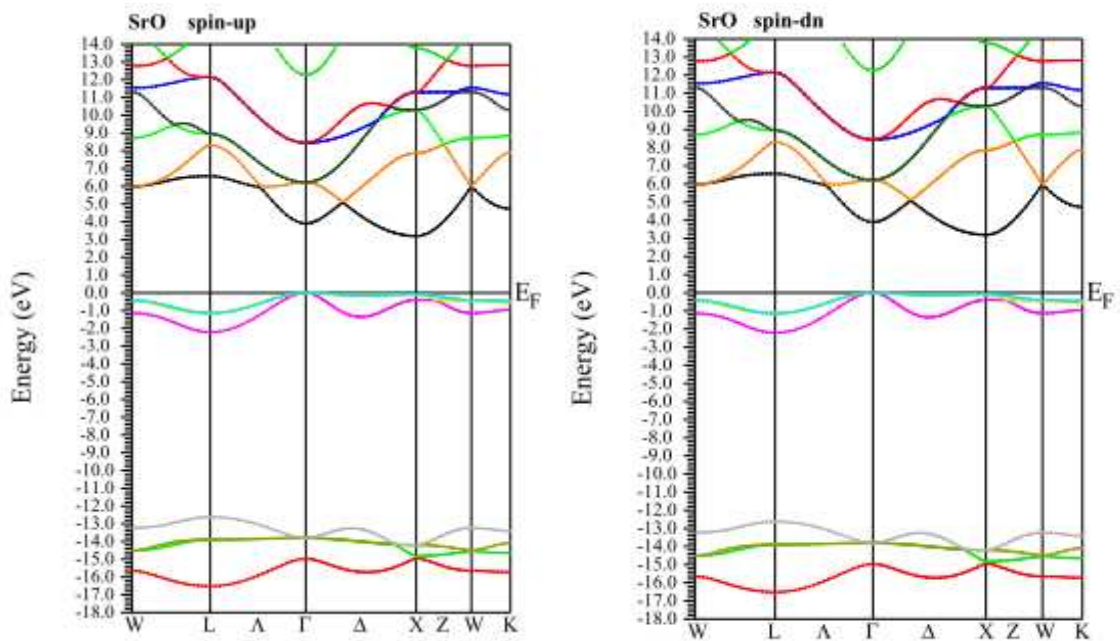
Les calculs des gaps de SrO et de Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O avec d'autres résultats théoriques [22] et expérimentaux [23] sont présentés dans le tableau IV-2. Nos résultats montrent que nos calculs sont très significatifs par rapport aux calculs théoriques [22] avec la même approximation GGA-WC. Le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O est caractérisé par un gap demi-métallique ferromagnétique direct car les spins minoritaires montrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point gamma de haute symétrie  $\Gamma$ . Toutefois, le Sr<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O montre un large gap demi-métallique de

0.97 eV, par conséquent, ce matériau peut être considéré comme un candidat potentiel pour de possibles applications de l'électronique de spin.

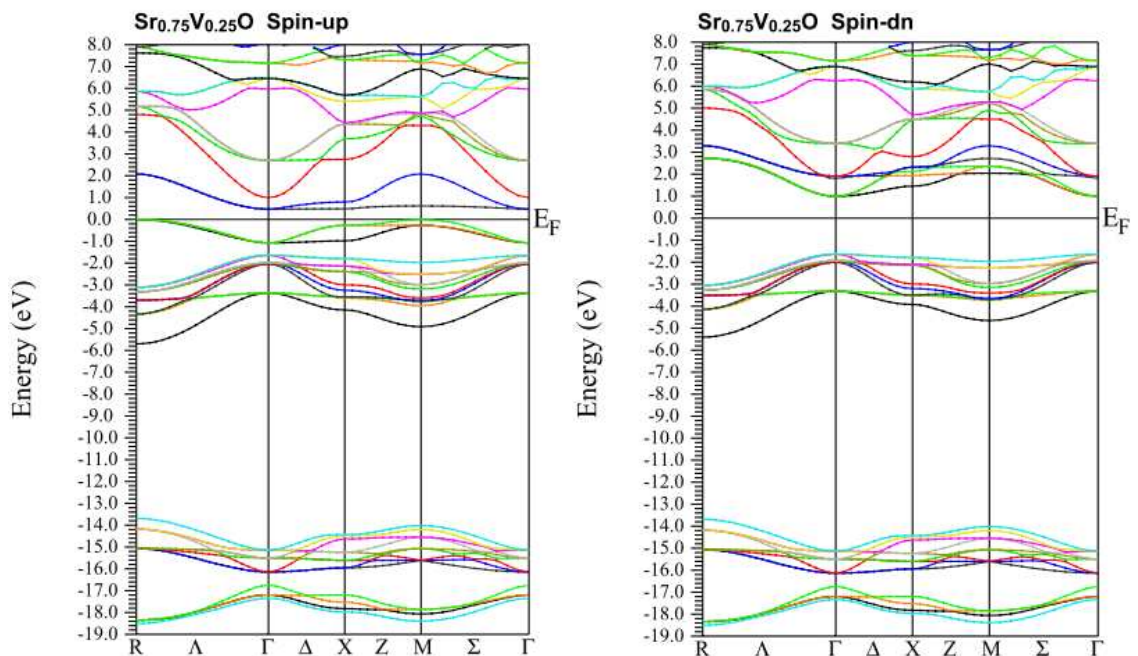
**Tableau IV.2 :**

Les calculs des énergies de gap de SrO, le gap demi-métallique ferromagnétique  $E_g(eV)$  et le gap demi-métallique  $G_h(eV)$  des spins minoritaires de  $Sr_{0.75}V_{0.25}O$ .

Composé	$E_g(eV)$	$G_h(eV)$	Method
SrO	3.313 (direct)		GGA-WC
	2.764 (indirect)		
$Sr_{0.75}V_{0.25}O$	2.692 (direct)	0.97	GGA-WC
Autres calculs			
SrO	3.42 [22] (direct)		GGA-WC
	5.90 [23]		Experimental



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



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

**IV-5. Propriétés magnétiques du composé  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  :**

Le tableau IV.3 présente les calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des atomes V, Sr et O du composé  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ . Pour le  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ , l'atome de vanadium (V) est substitué sur le site cationique de Sr, qui contribue deux électrons à la bande de valence formée par les états p de l'oxygène (O). Par conséquent les états 3d (V) sont partiellement remplis par trois électrons, cela crée un moment magnétique total égal à  $3 \mu_B$  ( $\mu_B$  est le magnéton de Bohr).

Le comportement demi-métallique de  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  est confirmé par le moment magnétique total de  $3 \mu_B$ . La principale contribution de ce moment est due à l'atome de vanadium, et à cause de forte hybridation p-d des petites contributions sont induites sur les autres sites non-magnétiques Sr, O et interstitiel. L'interaction antiferromagnétique est révélée par l'interaction entre le moment magnétique négatif de l'atome l'oxygène (O) est le moment positif de l'atome de V, tandis que l'interaction ferromagnétique est révélée par l'interaction entre les moments magnétiques positifs des atomes de V et Sr.

**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  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ .

Composé	Total ( $\mu_B$ )	V ( $\mu_B$ )	Sr ( $\mu_B$ )	O ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
$\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$	3	2.482	0.0036	-0.0004	0.515

## 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] H. J Monkhorst and J.D pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [19] F. D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ; 5390 (1944).
- [20] Y. Sato, R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.* 86, 11 (1981).
- [21] Y. Sato, R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.* 86, 773 (1981).
- [22] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, M. Attallah, *Sci. Semicond. Process.* 38, 101 (2015).
- [23] L.G. Liu, W.A. Bassett, *J. Geophys. Res.* 77, 4934 (1972).
- [24] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015).
- [25] K. Sato, P. H. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0. 7, 2855 (2003).
- [26] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485 (2001).
- [27] H. Akai, *Phy. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [28] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [29] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. S, as, ıoglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174442.

*Conclusion*

## Conclusion :

Dans ce travail, nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  dopé au vanadium à la concentration de 25% dans la structure rocksalt ou NaCl (B1). Nous avons utilisé dans nos calculs les méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC).

Nous avons calculé les paramètres structuraux tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée de SrO et  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ . Les paramètres de SrO sont très significatifs par rapport aux résultats expérimentaux et aux récents calculs théoriques par la même méthode GGA-WC. À cause de la différence de taille entre les rayons atomiques de l'atome de vanadium (V) et l'atome de strontium (Sr), la constante de réseau de  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  diminue par rapport à SrO

Les calculs des propriétés électroniques et magnétiques montrent que  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  est un matériau demi-métallique ferromagnétique. Le comportement demi-métallique est confirmé par le moment magnétique total de  $3 \mu_B$ . D'autre part, les structures électroniques nous ont permis de distinguer que le composé  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  montre un large gap demi-métallique égal à 0.97 eV avec une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent le  $\text{Sr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$  peut être considéré comme un matériau potentiel pour les applications l'électronique de spin.



## **Résumé**

*Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques du composé  $Sr_{1-x}V_xO$  à la concentration  $x = 0.25$  dans la structure rocksalt ou NaCl (B1). Nous avons utilisé dans nos calculs les méthodes de premier-principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) basés sur la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé 2006 de Z. Wu, R.E Cohen.*

*Les résultats des propriétés électroniques montrent que le  $Sr_{1-x}V_xO$  révèle un caractère demi-métallique ferromagnétique. Ce comportement est confirmé par le nombre entier du moment magnétique total de  $3 \mu_B$ . Les bands des spins minoritaires montrent un large gap demi-métallique de  $0.97 \text{ eV}$  avec une polarisation en spin de  $100 \%$ . Par conséquent, le composé  $Sr_{1-x}V_xO$  est un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.*

**Mots clés:** *DFT, Structure électroniques, Demi-métallique ferromagnétique, SrO dopé par V*

---

## **Abstract**

*In this work, we have studied the electronic and magnetic properties of  $Sr_{1-x}V_xO$  compound at concentration  $x = 0.25$  in the rocksalt or NaCl (B1) structure. We have used in our calculations the first-principle methods of density functional theory (DFT) based on the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k code, where the exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation 2006 of Z. Wu, R.E Cohen.*

*The results of the electronic properties show that the  $Sr_{1-x}V_xO$  reveals a half-metal ferromagnetic character. This behavior is confirmed by the integral total magnetic moment of  $3 \mu_B$ . The minority-spin bands show a large half-metallic gap of  $0.97 \text{ eV}$  with a spin polarization of  $100\%$ . Therefore the  $Sr_{1-x}V_xO$  compound is a potential candidate for spintronics applications.*

**Keywords:** *DFT, Electronic structures, Half-metallic ferromagnetic, V-doped SrO*