

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ « DR. MOULAY TAHAR » DE SAÏDA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**Mémoire Élaboré en vue de l'obtention du diplôme**

**MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : physique des Matériaux**

**Présenté par**

**Mr : CHAHED ABDELHAK**

--- ○○○○ ○ ○○○ ---

**Sur le thème intitulé**

**Etude des propriétés structurales, électroniques et  
magnétiques des composés demi-métalliques  
SrX (X=Si, Ge et Sn)**

**Soutenu le 00/00/2017 devant le jury composé de :**

**Président Mr Abdelkader BOUDALI**

**MCA Université de Saida**

**Rapporteur Mr Ahmed ABADA**

**MCB, Université de Saïda**

**Examineur Mr Doumi BENDOUMA**

**MCA, Université de Saïda**

**Examineur Mr Mostefa ZEMOULI**

**MCA, Université de Saïda**

**Année Universitaire : 2016/ 2017**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect à :*

*Mes chers parents symbole d'amour et de tendresse, qui est tant privée pour me satisfaire, pour leurs sacrifices.*

*A Mes sœurs FATIMA , KALTOUM , KHEIRA et ASMA.*

*A Mes frères ABDELHALIM , MOHAMED, TAHAR et ABDERAHMAN et toute la famille ; chacun par son nom.*

*A mon àme ZAHIRA.*

*Mes collègues de la promotion phisique-*

*Et tous Mes amis*

CHAHED ABDELHAK



## *Remerciement*

Nous remercions avant tous **Allah** le tout puissant, de nous avoir guidé toutes nos années d'études et nous avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer notre travail.

Nombreuses sont les personnes qui nous ont aidé à franchir les obstacles et contraintes durant la préparation de ce travail, dont nous tenons à souligner les contributions. Nous voudrions adresser nos remerciements plus particulièrement :

A notre promoteur monsieur **ABADA A** qui nous a encadrés pour réaliser ce projet. Nous lui reconnaissons son entière disponibilité, son aide inestimable et ses conseils sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Nous aimerons exprimer notre gratitude aux personnes qui nous ont fait l'honneur de participer au jury, et avoir accepté d'évaluer ce mémoire.

A monsieur **BOUDALI A**, **DOUMI B** et **ZEMOULI M** pour nous avoir fait l'honneur de prendre part à notre jury de thèse. Toute notre gratitude.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux à tous les membres de nos familles, qui nous ont toujours aidé et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.



*Merci*

## ***Tables des matières***

<b><i>Introduction générale</i></b>	<b>01</b>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>04</i>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b><i>Magnétisme.....</i></b>	<b>05</b>
<i>I.1 Introduction .....</i>	<i>06</i>
<i>I.2 Origine du Magnétisme d'une Assemblée d'Atomes.....</i>	<i>06</i>
<i>I.3 Les différentes formes de magnétisme.....</i>	<i>07</i>
<i>I.3.1 Diamagnétisme.....</i>	<i>08</i>
<i>I.3.2 Paramagnétisme .....</i>	<i>09</i>
<i>I.3.3 Ferromagnétisme .....</i>	<i>09</i>
<i>I.3.4 Antiferromagnétisme .....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.5 Ferrimagnétisme .....</i>	<i>11</i>
<i>I.4.1 Matériaux doux .....</i>	<i>11</i>
<i>I.4.2 Matériaux durs .....</i>	<i>11</i>
<i>I.5. La spintronique (Electronique de spin) .....</i>	<i>12</i>
<i>I.6.1 Les demi-métaux.....</i>	<i>14</i>
<i>I.6.2 Applications des demi-métaux .....</i>	<i>14</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>17</i>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b><i>Théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) DFT</i></b>	<b>18</b>
<i>II.1 Les méthodes de chimie quantique .....</i>	<i>19</i>

II.2.1 Équation de Schrödinger .....19

*Approximation de Born-Oppenheimer*..... 21

*Méthode Hartree-Fock*.....23

II-2-2 *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*.....23

    II-2-3-1 *Théorèmes de Hohenberg et Kohn*.....24

    II-2-3-2 *Les équations de Kohn et Sham* .....24

    II-2-3-3 *La fonctionnelle d'échange et de corrélation* .....26

*L'approximation de la densité locale (LDA)* .....26

*L'approximation du gradient généralisé (GGA)*.....27

    II-2-3-4 *Résolution des équations de Kohn et Sham*.....27

*Bibliographie*.....30

### **CHAPITRE III**

***Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW***.....31

III.1. *La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)*...32

III-2 *La méthode des ondes planes augmentées APW* .....32

III-3 *La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)*.....35

    III-3-1 *Principe de la méthode LAPW*..... 35

    III-3-2 *Les énergies de linéarisation (El)*..... 36

    III-3-3 *Détermination des fonctions de base* ..... 36

*Les fonctions radiales non relativistes*..... 37

*Les fonctions radiales relativistes* .....39

<i>III-4 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....</i>	<b>43</b>
<i>III-4-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....</i>	43
<i>III-4-2 La méthode APW+lo.....</i>	<b>44</b>
<i>III-5 Le code WIEN2k.....</i>	47
<i>Bibliographie.....</i>	48
 <b>CHAPITRE IV</b>	
<i>Résultats et interprétations .....</i>	<b>49</b>
<i>IV.1 Introduction.....</i>	<b>50</b>
<i>IV.2 Détails des calculs.....</i>	<b>51</b>
<i>IV.3 Propriétés structurales .....</i>	53
<i>IV.3.1 Description des structures .....</i>	53
<i>IV.3.2 Paramètres d'équilibre.....</i>	53
<i>IV.3.3 Energie de cohésion.....</i>	53
<i>IV.4 Propriétés électroniques.....</i>	57
<i>IV.4.1 Densités d'états.....</i>	57
<i>IV.4.2 Structures de bande.....</i>	61
<i>IV.5 Propriétés magnétiques.....</i>	64
<i>IV-6 Conclusion.....</i>	69
<i>Bibliographie.....</i>	70
<i>Conclusion générale.....</i>	73

## **Liste des Figures**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b>	<i>Principales contributions du magnétisme dans la matière condensée</i>	<b>07</b>
<b>Figure I.2</b>	<i>Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique. <math>M_s</math> est l'aimantation à saturation et <math>H_c</math> est le champ coercitif.</i>	<b>10</b>
<b>Figure I.3</b>	<i>Schéma d'une MRAM</i>	<b>16</b>
<b>Figure II-1</b>	<i>Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham</i>	<b>29.</b>
<b>Figure III-1</b>	<i>Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).</i>	<b>33</b>
<b>Figure.III.2</b>	<i>L'organigramme des programmes du code Wien2k</i>	<b>47</b>
<b>Figure IV.1</b>	<i>Variation de l'énergie totale de SrX en fonction de volume (a) SrSi, (b)SrGe et (c) SrSn.</i>	<b>55</b>
<b>Figure IV.2 (a,b et c)</b>	<i>Les DOS totales et partiels des spins majoritaires « up » et spins minoritaires « dn » de SrX (X=Si,Ge,et Sn )</i>	<b>60</b>
<b>Figure IV.3</b>	<i>Les structures de bande des spins majoritaires « up » et spins minoritaires « dn » de SrX (X=Si,Ge et Sn )</i>	<b>63</b>
<b>Figure IV.4</b>	<i>Variation du moment magnétique total et partiel des composés SrX (X=Si,Ge et Sn) en fonction du paramètre de réseau</i>	<b>68</b>

## *Liste des Tableaux*

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	<i>Tableau V.1</i> Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre $a$ (Å), le module de compression $B$ (GPa), la dérivée du module de compression $B'$ , la différence d'énergie $E$ (meV) entre les deux états NM et FM ( $E = E_{NM} - E_{FM}$ ), l'énergie de cohésion $E_{Coh}$ (eV) des composés SrSi, SrGe et SrSn.	<b>56</b>
	<i>Tableau IV.2</i> Valeurs des énergies des bandes interdites dans la phase Zinc-Blende calculées avec l'approximation GGA dans le cas de spin polarisé.	<b>64</b>
	<i>Tableau IV.3</i> Moment magnétique total et partiels (en magnéton de Bohr $\mu_B$ ) de SrX (X= Si, Ge et Sn)	<b>66</b>

# Introduction générale

## **Introduction Générale**

*Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la microélectronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur de la fin du vingtième siècle. L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information. La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 par Albert Fert et Peter Grunberg (Prix Nobel 2007) a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Elle promet en effet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation [1]. Parmi ces matériaux les demi-métaux ferromagnétiques qui ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques [2].*

*Dernièrement, il a été possible de faire la croissance du composé binaire SrX dans la phase zinc blende sur le substrat GaAs. Ce composé a été retrouvé comme étant demi-métallique, par des calculs puissants [3].*

### **Objectifs et plan du mémoire**

*Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir les systèmes proposés. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons les propriétés physiques des composés demi-métalliques magnétiques à base du Strontium (Sr) dans la phase Zinc Blende. Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires demi-métalliques à base du Sr de type SrX (X=Si, Ge et Sn).*

*Ce mémoire est organisé comme suit :*

*Le premier chapitre donne des généralités sur la spintronique, la demi-métallicité et quelques matériaux demi-métalliques*

*Dans le second chapitre, nous décrivons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

*Dans le troisième chapitre, nous décrivons la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).*

*Dans le quatrième chapitre, nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs.*

*Bibliographie (introduction générale)*

[1] [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/36/49/48/PDF/These\\_Chanier.](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/36/49/48/PDF/These_Chanier.pdf)

Pdf "Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs

magnétiques dilués de type II-VI". Août 2008, Université de Provence.

[2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár,

M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger: Science 294, 1488 (2001).

[3] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1118 (2000).

# Chapitre I

## *Magnétisme*

## I.1 Introduction :

Du fait de leurs nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches entreprises ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances toujours plus élevées, le but de ce chapitre est de rappeler quelques-uns des phénomènes gouvernant le magnétisme des solides et d'illustrer leur influence sur certaines caractéristiques de quatre grands groupes de matériaux magnétiques :

-Les trois premiers groupes qui constituent les matériaux magnétiques « classiques », parce que connus depuis longtemps, si ce n'est qu'ils sont en perpétuelle mutation. Il s'agit des matériaux magnétiques « doux », « durs » -ou matériaux pour aimant permanent –et de matériaux destinés à l'enregistrement magnétique ;

-le quatrième groupe, qui mérite vraiment le qualificatif de « matériaux nouveaux », comprend les super réseaux métalliques magnétiques qui ont vu le jour au milieu des années 1980[1].

## I.2 Origine du Magnétisme d'une assemblée d'Atomes

Présentent un moment magnétique, les atomes qui possèdent une couche électronique incomplète (couche 3d des métaux de transition (MT) et couche 4f des métaux de terres rares (TR)). Le moment magnétique atomique provient alors :

-de la contribution orbitale de moment magnétique  $\vec{\mu}_l$ , due à la rotation des électrons autour des noyaux.

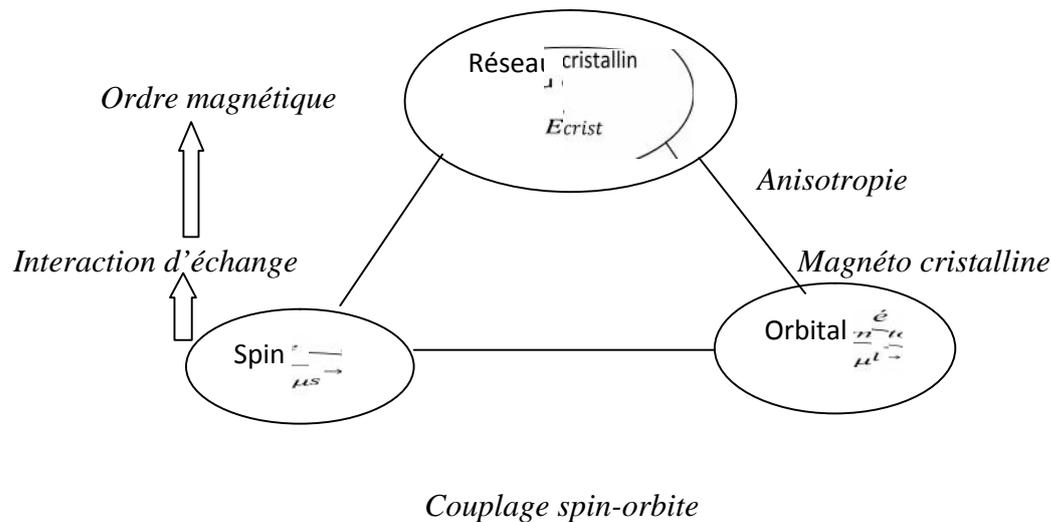
-de la contribution de spin de moment magnétique  $\vec{\mu}_s$

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte (figure. I.1) :

-d'un ensemble de moments magnétiques des spins couplés entre eux par des interactions d'échange  $E_e$  d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange  $E_e$  est supérieure à l'activation thermique et selon son signe, on observe un ordre **ferromagnétique** ( $E_e > 0$  : les moments  $\vec{\mu}_s$  sont parallèles entre eux), un ordre **antiferromagnétique** ( $E_e < 0$  : les moments sont antiparallèles et se

compensent exactement ) ou un ordre **ferrimagnétique** ( $E_e < 0$  : existence de deux types de porteurs différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts ; il subsiste un moment magnétique résultant)[2]

-d'un ensemble de **moments magnétiques orbitaux** couplés au réseau cristallin par l'intermédiaire du champ cristallin  $E_{\text{crist}}$  induit par les charges ioniques de l'environnement et qui est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline  $E_K$



**Figure I.1** : principales contributions du magnétisme dans la matière condensée

-d'une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin-orbite  $E_{LS}$  d'origine relativiste qui tend à aligner les moments magnétiques orbitaux parallèlement aux moments de spins afin de donner le moment résultant  $\vec{\mu}$ .

### 1.3 Les différentes formes de magnétisme

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution

prédominante a son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la résonance magnétique nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'imagerie par résonance magnétique (IRM), de manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation  $\vec{M}$  est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie par le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique  $\vec{H}$  appliqué. La susceptibilité magnétique  $\chi$  est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}}$$

D'une manière générale,  $\chi$  est un tenseur mais si le matériau est isotrope la susceptibilité devient un scalaire  $\chi$ .

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.

### 1.3.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, Ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

## 1.3.2 Paramagnétisme

*Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.*

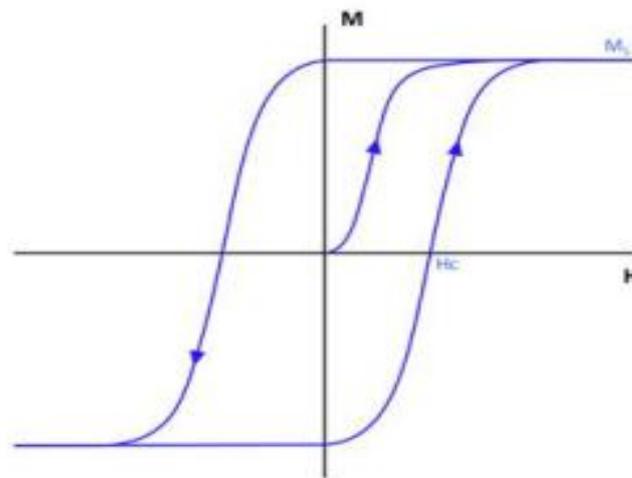
## 1.3.3 Ferromagnétisme

*Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines.*

*Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis (figure I.2) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.*

*Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des matériaux paramagnétiques qui est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^{-4}$  [3].*

Comme pour les paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt, le fer et certains de leurs alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont des matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.



**Figure I.2 :** Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique.  $M_s$  est l'aimantation à saturation et  $H_c$  est le champ coercitif.

### I.3.4 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux ces derniers, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

## **1.3.5 Ferrimagnétisme**

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexa ferrites comme le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont des exemples des matériaux ferrimagnétiques.

## **1.4.1 Matériaux doux**

Les matériaux ferromagnétiques doux forment un sous-groupe des matériaux ferromagnétiques, ce qui signifie qu'ils sont capables de s'aimanter lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur. La particularité des matériaux ferromagnétiques doux est que l'action de créer ou d'annuler l'aimantation dans le matériau nécessite moins d'énergie que pour les matériaux ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques doux sont utilisés dans les transformateurs, les électro-aimants ou dans toute application dans laquelle le matériau travaille à haute fréquence. Ils possèdent un champ coercitif très faible avec une très forte susceptibilité qui permet d'obtenir une forte induction à partir d'un faible champ extérieur et ainsi être utile dans les électro-aimants ou à la canalisation des lignes de champs. Un faible champ coercitif et une forte susceptibilité entraînent l'étroitesse du cycle d'hystérésis. L'aire de ce cycle représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur lors d'un parcours complet du cycle, appelée « pertes magnétiques ».

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir facilement être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs).

## **1.4.2 Matériaux durs**

Les matériaux ferromagnétiques durs forment un sous-groupe des matériaux ferromagnétiques. Ils possèdent une aimantation naturelle présente en absence de champ magnétique extérieur, ainsi qu'un champ coercitif et une rémanence élevés. Comme pour les autres matériaux ferromagnétiques, les ferromagnétiques durs ont la particularité de s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur.

On distingue les ferromagnétiques durs des ferromagnétiques doux par leurs propriétés magnétiques, telles que la forme de leur cycle d'hystérésis. Le cycle d'hystérésis des ferromagnétiques doux est fin et allongé vers le haut, alors que celui des ferromagnétiques durs est aplati et allongé sur l'axe des abscisses. Les matériaux ferromagnétiques durs sont à la base des aimants permanents, et notamment des aimants à forte puissance.

Contrairement aux précédents, les cycles sont extrêmement larges : plusieurs centaines de  $\text{kA.m}^{-1}$ . Il est impossible de les dessiner dans un même repère que les précédents.

Certains de ces matériaux à base de terres rares (alliages samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore) ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne (l'excitation vaut alors  $H_{CB}$ ). Pour annuler (en fait inverser) l'aimantation, il est nécessaire de fournir une excitation magnétique que l'on appelle  $H_{CM}$  : excitation de désaimantation irréversible.

L'application de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. Les ferro fluides sont des suspensions de particules aimantées de taille nanométrique dans un liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur (par exemple, leur surface se hérissé de pointes).

### **1.5. La spintronique (Electronique de spin) :**

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. On sait que les électrons possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin. La spintronique ou électronique de spin propose d'utiliser non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information. Le spin, qui n'est pas utilisé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants.

*La magnétorésistance géante (GiantMagneto-Resistance ou GMR) découverte par Albert Fert [4] et Peter Grunberg [5] (co-Nobel de physique, 2007), et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la microinformatique. Le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur basées sur ce principe ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière immense passant de quelques Giga octets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téra octet. D'autres applications ont également vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Acces Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribilité et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permettraient de remplacer les mémoires DRAM (DynamicRandom Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemple.*

*Ces deux exemples de dispositifs novateurs montrent une partie du potentiel de la spintronique. D'autres possibilités permettant d'intégrer la spintronique aux technologies semi-conducteurs ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la Spin LED (Spin Light Emitting Diode) et le Spin FET (Spin Field Effect Transistor) [6]. La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. C'est actuellement un sujet très étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués. Ensuite, ces porteurs polarisés doivent conserver leur orientation de spin lors du transport dans le semi-conducteur. Enfin, il faut pouvoir manipuler efficacement ces spins pour pouvoir réaliser les fonctions logiques de base.*

## 1.6.1 Les demi-métaux

De Groot et ses collaborateurs [7] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down") ; le courant est alors 100 % polarisé en spin. D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [8].

L'année suivante, les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [9]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande CrO<sub>2</sub>[10], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[11], La<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>[12], Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>[13], Co<sub>2</sub>MnX (X = Si, Ge [14], CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CuTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [15], LaAVRuO<sub>6</sub> A = Ca, Sr, et Ba [16], CrAs [17])

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées: les demi-Heusler, les manganites, les pérovskites à valence mixte, les doubles pérovskites et les composés de structure zinc blende [18]. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques dans la phase zinc blende sont d'un intérêt spécial en raison de leur éventuelle intégration sur les structures semi-conductrices ZB traditionnelles.

## 1.6.2 Applications des demi-métaux

Les matériaux magnétorésistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques Fe/Cr par le groupe d'Albert Fert [1] a ouvert des possibilités inattendues pour l'évolution d'un nouveau domaine, qui connaît un développement rapide, l'électronique de spin ou spintronique, basée sur le spin de l'électron plutôt que sur sa charge.

La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction de capteurs magnétiques (senseurs de position et potentiomètres sans contacts). La réalisation de tels dispositifs à base de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  fonctionnant à la température ambiante a été rapportée par Fontcuberta et ses collaborateurs [19]. Le problème des matériaux de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est que leur magnétorésistance diminue rapidement avec la température et devient nulle à leur température de Curie, inférieure à 360 K. La recherche de matériaux ayant une température de Curie supérieure a suscité l'intérêt porté aux compositions de type  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$ .

Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnétorésistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponibles sur le marché actuellement. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au-delà de 1 tera-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial.

Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnétorésistives (MRAM Figure I.3) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB, disponible sur le marché actuellement. Un prototype de mémoire MRAM 16 MB de très grande densité a été réalisé (juin 2004) par IBM-Infineon [20].

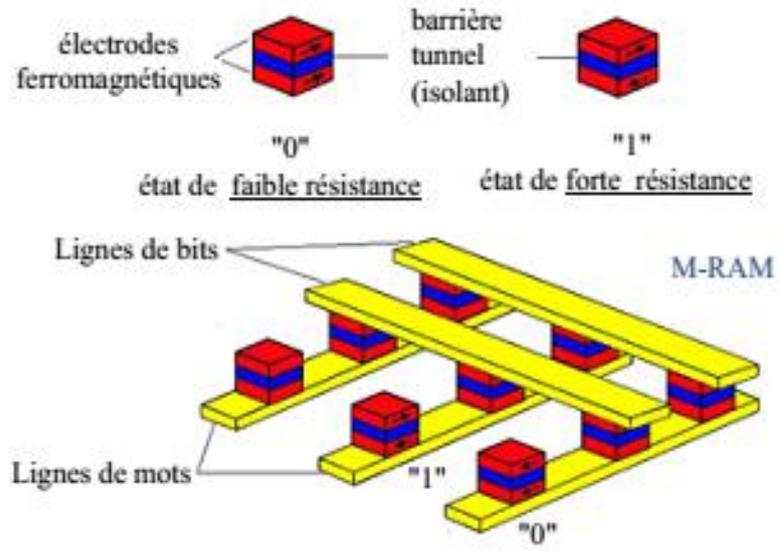


Figure I.3 : Schéma d'une MRAM

*Bibliographie (Chapitre I)*

- [1] P. Morin, J. Rouchy, E. de Lacheisserie - Phys. Rev. B 3182, (1977)
- [2] I.A. Campbell. A. Fert - Femmagnetic Materials, North-Holland, Amsterdam, vol.3, (1982)
- [3] D.C. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall,1998.
- [4] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G.Creuzet,A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61,2472 (1988)
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn Phys. Rev. B 39, 4828 (1989)
- [6] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008)
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983)
- [8] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)
- [9] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow J. Appl. Phys 55, 2151 (1984)
- [10] K. Schwarz, J. Phys. F: Met. Phys 16L211 (1986)
- [11] K. A.Shaw,E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, , & B. Singer, J. Appl. Phys 79, 5841 (1996)
- [12] W.E. Pickett and D. J. Singh. Phys. Rev. B 53, 1146 (1996)
- [13] I. I. Mazin Appl. Phys. Lett 77, 3000 (2000)
- [14] S.F.Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, & Harris, Ieee transactions, 37(4), 2176 (2001)
- [15] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min Phys. Rev. B 64, 100403(R) (2001)
- [16] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min Phys. Rev. B 65, 174401 (2002)
- [17] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. Phys. Rev. B 67, 104417 (2003)
- [18] X-H. Xie, Y-Q Xu, and B-G Liu, Phys. Rev. Lett 91, 037204 (2003)
- [19] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera,J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez,  
S. Nadolski, M. Wojcik,E. Jedryka et M. J.Casanove, J Magn. Magn. Mater, 242, 98 (2002)
- [20] Ciprian Bogdan JURCA Thèse de doctorat, université Paris XI et université de Bucarest (2004)

# Chapitre II

## *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT »*

## ***II.1 Les méthodes de chimie quantique***

*Les méthodes de chimie quantiques sont basées sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge portée par chaque atome.*

### ***II.2.1 Équation de Schrödinger***

*La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger [1] proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps  $t$  du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $r$ , décrit par sa fonction d'onde  $(r_1, r_2, r_3)$  est déterminée par l'équation suivante :*

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (II.1)$$

*qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec  $H$  l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ( $F = m \cdot a$ ) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$  peuvent s'écrire :*

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (II.2)$$

*Où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :*

## Théorie de la Fonctionnelle de la Densité " DFT "

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (II.3)$$

qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien  $H$ . Les fonctions solutions de l'équation II.3 sont appelées états stationnaires du système associées aux énergies  $E_i$ . L'état  $\psi_0$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système.

A l'équation II.3 de Schrödinger, pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons indépendante du temps, où  $E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^n \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^n \frac{Z_\mu Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (II.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (II.5)$$

Où  $\nabla_k^2$  est le Laplacien du  $k^{ime}$  électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (II.6)$$

Le même formalisme est appliqué à  $\nabla_k^2$

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Js où  $h$  est la constante de Planck ;

$\epsilon_0$  est la constante de permittivité du vide, avec  $4\pi\epsilon_0 = 1,1256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$  ;  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron ;

$M$  est la masse du noyau ;

$r_k$  est la distance séparant le  $k^{ime}$  électron du  $n^{ime}$  noyau ;

$r_{kl}$  est la distance séparant le  $k^{ime}$  électron du  $l^{ime}$  noyau ;

$R_{\mu\nu}$  est la distance séparant les noyaux  $\mu$  et  $\nu$  dont les charges sont respectivement  $Z_\mu$  et  $Z_\nu$ .

Les cinq termes de l'équation II.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, ( $T$ )
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, ( $V_{ne}$ )
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, ( $V_{ee}$ )
4. Énergie cinétique des noyaux, ( $T_n$ )

et finalement

5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, ( $V_{nn}$ )

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr  $a_0 = 0.5292$ , l'unité des charges est relative à l'électron  $e$ , l'unité de masse est la masse de l'électron  $m_e$  ; on obtient alors  $m_e = 1$ ,  $e=1$  et  $\hbar = 1$ .

### ***Approximation de Born-Oppenheimer***

L'approche de Born-Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} \quad ( V_{nn} = \text{cst}, T_n = 0 ) \quad (\text{II.7})$$

donc

$$\psi(r, R) = \psi_r(r) \psi_R(R) \quad (\text{II.8})$$

avec

$$H_e \psi_r(r, R) = E_e \psi_r(r, R) \quad (\text{II.9})$$

et

$$H_n \psi_R(R) = E_n \psi_R(R) \quad (\text{II.10})$$

où  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux ;  $\Psi_e(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ;  $\Psi_n(R)$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ;  $r$  et  $R$  symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [3].

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e(r)$  ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace  $\Psi(r, R)$  par  $\Psi_e(r) \Psi_n(R)$  dans l'équation de Schrödinger (équation II.3), on obtient :

$$\begin{aligned}
 H\Psi_k(\vec{r})\varphi(R) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &- \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial^2 \Psi_v(\vec{r})}{\partial R^2} \Psi_R(r) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left( 2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial R^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\
 &+ V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \tag{II.11}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H\Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne}V_{ee}) \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &= (E^e + T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \tag{II.12}$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \tag{II.13}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

## ***Théorie de la Fonctionnelle de la Densité " DFT "***

---

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

### ***Méthode Hartree-Fock***

L'approximation orbitaire décrit la fonction d'onde à  $n$  électrons comme un produit de  $n$  fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons peut être séparée en  $n$  équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à  $n$  électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli [4.5] (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des  $n$  spin-orbitales (les  $n$  spin-orbitales  $\Psi$  proviennent des  $n/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ ).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(1) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (II.15)$$

### ***II-2-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Notons cependant que la

DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

## **II-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

*Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  peut être déterminée uniquement par sa densité électronique et peut être écrite sous la forme:*

$$E(\rho) = F(\rho) + \int(\rho)V_{ext}(r)dr \quad (II.27)$$

*Ou*

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \quad (II.28)$$

*$F$  est une fonction universelle de la densité électronique,  $T$  est l'énergie cinétique et  $V_{ee}$  l'énergie d'interaction électron-électron.*

*Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E$  et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.*

$$E(\rho) = \min E(\rho) \quad (II.29)$$

*C'est la densité de l'état fondamental.*

*Malheureusement, la fonctionnelle  $F$  n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.*

## **II-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham**

*En 1965 Kohn et Sham (KS) [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :*

$$E[\dots(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\dots(\vec{r})] + E_{xc}[\dots(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\dots(\vec{r})d^3r \quad (II.30)$$

Où :  $T_0[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction  
 $E_H[\rho(r)]$  désigne le terme de Hartree des électrons,  $E_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}[\rho(r)]$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (II.31)$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\dots(r)] + V_{ext}[\dots(r)] + V_{xc}[\dots(r)] \quad (II.32)$$

Avec :  $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$  est le potentiel de Hartree de électrons.

$$V_{xc}[\dots(r)] = \frac{uE_{xc}[\dots(r)]}{u\dots(r)} \text{ est le potentiel d'échange et de corrélation.}$$

$$V_H [\dots(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr'$$

et  $\phi_i(r)$  sont les états d'une seule particule et la densité électronique  $\rho(r)$  est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (II.33)$$

Pour résoudre le système d'équations (2-31) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ .

### **II-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation**

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

#### **a) L'approximation de la densité locale (LDA)**

L'approximation de la densité locale (LDA) [10-13] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule

$_{xc}$

$$E_{xc}^{LDA} [\dots] = \int v_{xc} [\dots(r)] \rho(r) d^3 r \quad (II.35)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$v_{xc} (\dots) = v_x (\dots) + v_c (\dots) \quad (II.36)$$

Où  $\epsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\epsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [9], Wigner [14], Ceperly et Alder [15], Perdew et Wang [16] Hedin et Lundqvist [17].

### ***b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)***

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\dots] = \int f[\dots(r), \nabla\dots(r)] d^3r \quad (II.37)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [18,19].

### ***II-2-3-4 Résolution des équations de Kohn et Sham***

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (II.38)$$

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_i$  sont les coefficients de l'expansion. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_i$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure II-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (II.39)$$

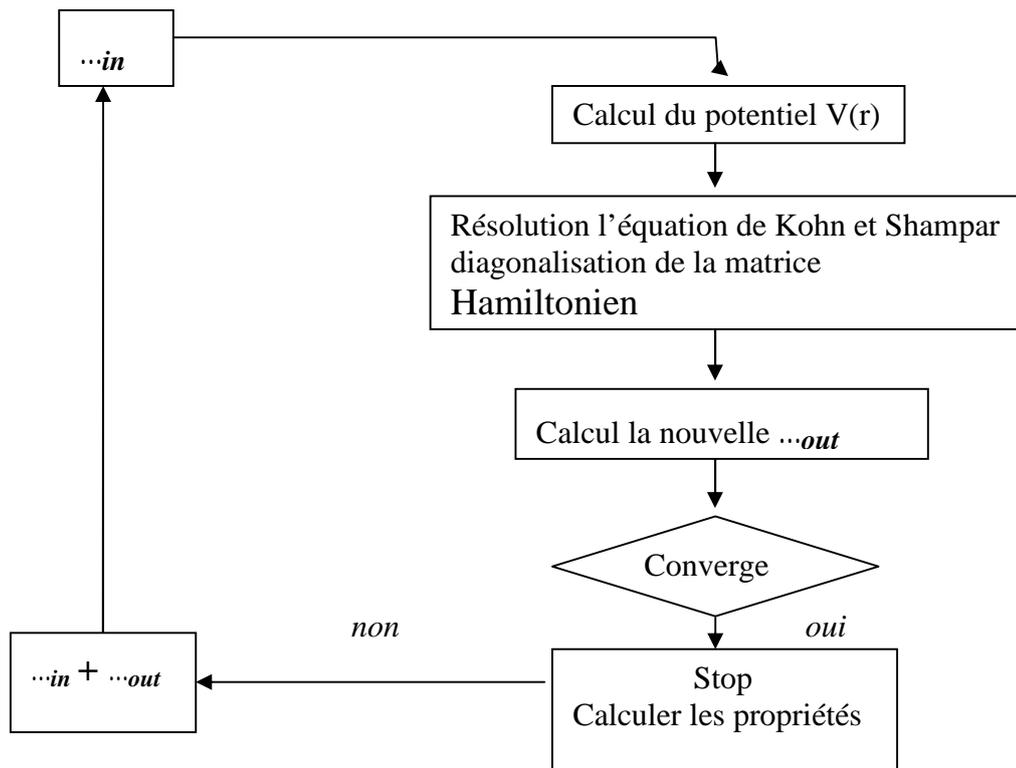
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-12).

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

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - r) \rho_{in}^i + r \rho_{out}^i \quad (II.40)$$

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



**Figure II-1** Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

### *Bibliographie (Chapitre II) :*

- [1] Staudinger, H. ; Meyer, *Helv . Chim. Acta*, 653. 1919
- [2] Kirsanov , A . V. *Isv. Akad . Nauk. SSSR*, 426- 437 . 1950a
- [3] Zhmurov , I. N. Kirsanov , A, V. *Gen. Chem.* 31, 3440. 1961
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Sos.* 23, 542 (1927).
- [7] E.Z. Fermi, *Phys.* 48,73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [10] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [11] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [12] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics* 38, 135 (1984).
- [13] R.M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, NewYork) (1985).
- [14] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [15] D.M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [16] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [18] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [19] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

# Chapitre III

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

### ***III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)***

*Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.*

*Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.*

*Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode*

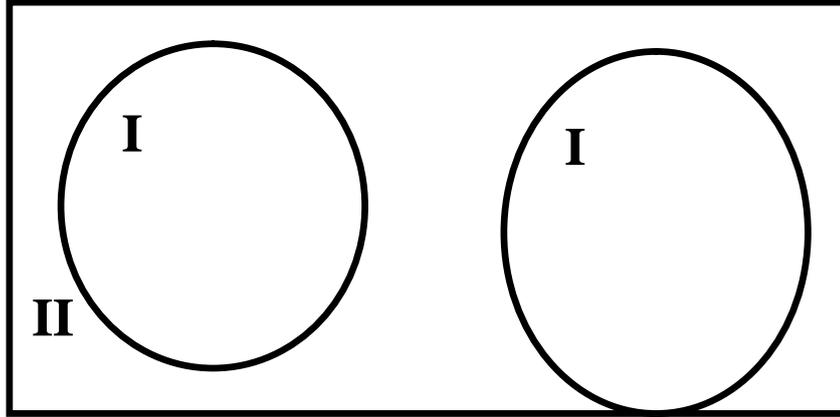
### ***III-2 La méthode des ondes planes augmentées APW :***

*Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.*

*La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R$  et régions (figure (II-1)).*

*En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des*

harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure III-1** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$W(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_r \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_r \end{cases} \quad \text{(III - 1)}$$

Où  $A_{\ell m}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

$U(r) V(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Où  $E_{\ell}$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

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

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4f i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_r)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_r) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-4})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_1$ , sachant que ces derniers sont variation els dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

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

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(\mathbf{R})$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(\mathbf{R})$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variation elle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Andersen [1].

### ***III-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)***

#### ***III-3-1 Principe de la méthode LAPW :***

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: LinearizedAugmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$W(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_r \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_{\ell}(r) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_r \end{cases} \dots\dots\dots(III.5)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \tag{III.6}$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-7})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### **III-3-2 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :**

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(V-E_l)^2$  et  $(V-E_l)^4$  respectivement. On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur  $V$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

### **III-3-3 Détermination des fonctions de base :**

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes

dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  et  $U(r)$
- 2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

***Les fonctions radiales non relativistes :***

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire  $E_l$ . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-8})$$

où  $V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . En appliquant la condition aux limites  $r U_l(0) = 0$ , la dérivée de l'équation (II-9) par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-9})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_s} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-10})$$

$U_l$  est une solution de l'équation inhomogène (II-10) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{III -11})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(\mathbf{r})$  et de  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  nous donne :

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III -12})$$

La fonction  $U_l(\mathbf{r})$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_{\alpha}} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III -13})$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_{\alpha}^2 [U'_l(R_{\alpha}) \dot{U}_l(R_{\alpha}) - U_l(R_{\alpha}) \dot{U}'_l(R_{\alpha})] = 1 \quad (\text{III -14})$$

Avec

$$U'_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_l(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  numériquement et la fonction  $U_l$  peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III -15})$$

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme  $U_l(\mathbf{r})$

***Les fonctions radiales relativistes***

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [4], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k. Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (III-10) et (III-11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{(III -16)}$$

où  $k$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{k\mu}$  représente les deux composantes spin-orbite.

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \text{(III -17)}$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad \text{(II -18)}$$

Koelling et Harmon [5] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III -19})$$

A l'énergie  $E$ , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels  $l$  et  $m$  comme:

$$\phi_{lms} = \left[ \begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{III -20})$$

où  $t_{sl}$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l$  et  $Q_l$  les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III -21})$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III -22})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III -23})$$

**Détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ :**

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

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.

- La valeur et la dérivée radiale des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère ( $r=R$ ). Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{III -24})$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $k$  est le vecteur d'onde et  $\mathbf{Kn}$  est un vecteur du  $\mathbf{kn} = \mathbf{k} + \mathbf{Kn}$ .

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III -25})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III -26})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{III -27})$$

1

1

où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U} \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (III-28)$$

et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (II-29)$$

où

$$b_l(k_n) = \frac{\left( \frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (II-30)$$

et compte tenu de l'équation (II-14), les équations (III-27, III-28, III-29 et III-30) deviennent:

$$\begin{aligned} A_{lm}(k_n) &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \\ a_l(k_n) &= \left[ \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n) \right] \\ B_{lm}(k_n) &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \\ b_l(k_n) &= \left[ U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \right] \end{aligned} \quad (III-31)$$

où  $j_l(k_n, R_\alpha)$  est remplacé par  $j_l(n)$ .

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

### **III-4 Amélioration de la méthode FP-LAPW**

#### **III-4-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)**

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi cœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [6], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases}$$

**(III- 32)**

$C_{lm}^{LO}$  : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients  $A_{lm}^{LO}$  et  $B_{lm}^{LO}$

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque  $l$  et  $m$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

### **III-4-2 La méthode APW+lo**

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base.

Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [7], appelée la méthode APW+lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{l,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_C C_C e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (III -33)$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (lo) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}(r, E_{1,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (\text{III-34})$$

Les coefficients  $A_{lm}^{LO}$  et  $B_{lm}^{LO}$  sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit  $R_{\min} \hat{=} K_{\max}$ .

### **III-5 Le code WIEN2k :**

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW.

Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [8] (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

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

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

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

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

---

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

***LAPW0:*** Génère le potentiel à partir de la densité.

***LAPW1:*** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

***LCORE:*** Calcule les états du cœur et les densités.

***MIXER:*** Mélange les densités d'entrée et de sortie.



### *Bibliographie (Chapitre III)*

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [4] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [5] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [6] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [7] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun.114, 15 (2000).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

# Chapitre IV

## *Résultats et Discussions*

### IV.1 Introduction

La plupart des demi-métaux ferromagnétiques (DMFs) sont basés sur des métaux de transition tels que leur demi-métallicité provient de l'hybridation  $p-d$  induite par la symétrie ZB. La recherche actuelle est basée sur des nouvelles classes de matériaux présentant une demi-métallicité sans présence d'éléments ou de composés de métaux de transition. Geshi et al. [1] sont les premiers qui ont observé le ferromagnétisme demi-métallique (FDM) dans les systèmes  $sp$ . Ils ont prédit que les composés des pnictides du calcium de type ZB sont des DMFs dont ils ont suggéré que le rôle crucial est joué par la polarisation de spin des états  $p$  de l'anion.

Kusakabe et al. [2] ont constaté que les CaAs avec la structure ZB sont également des DMFs. Plus tard, Sieberer et al [3] ont calculé la structure électronique des éléments du groupe V à base d'un élément alcalino-terreux dans des structures tétraédriques où ils ont constaté que certains d'entre eux pourraient être des nouveaux candidats des DMFs. En outre, Ils ont mentionné que le FDM existe également dans les composés ZB de type I-V. Yao et al [4] ont étudié le FDM dans les composés CaBi, SrBi et BaBi du type ZB avec des calculs de premiers principes tels qu'il sont montrés l'origine et la stabilité du FDM. Geshi et al. [5,6] ont analysé systématiquement les propriétés magnétiques des composés CaN et SrN dans les phases ZB, CsCl, WZ et NaCl. Les calculs du premier principe montrent que les composés CaN et SrN sont des DMFs dans les structures ZB, CsCl, WZ et NaCl. Les composés CaN et SrN sont énergétiquement stables dans la structure NaCl.

Gao et al [7,8] ont constaté que les composés CaC, CaSi, CaGe, SrC et BaC de type ZB présentent une demi-métallicité sans aucun métal de transition à l'équilibre avec un moment magnétique total de  $2,00 \mu_B$  par unité de formule. Plusieurs recherches ont été développées pour des composés à base des alcalins terreux ou à base d'un métal alcalin [9,10]. Ces matériaux peuvent être utilisés pour les applications spintroniques et comme modèles pour l'étude du magnétisme des électrons  $p$ .

Ces résultats nous ont motivé à poursuivre l'étude des composés binaires avec la structure ZB pour trouver d'autres DMFs qui ne contiennent pas des métaux de transition. Dans notre travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés SrX ( $X = Si, Ge$  et  $Sn$ ) dans la phase ZB du fait de son intérêt technologique. On a trouvé que ces composés sont des DMFs et ils conservent

le caractère demi-métallique dans des intervalles relativement larges. Les résultats obtenus sont comparés aux d'autres théoriques [11].

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable entre les phases magnétique et non magnétique. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques, à l'équilibre, à savoir la structure de bande et la densité d'états. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et l'effet de distorsion.

### IV.2 Détails des calculs

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $SrX$  ( $X = Si, Ge$  et  $Sn$ ) sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12]. Dans notre travail, on a utilisé le code de WEIN2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Dans cette méthode, les équations de Kohn-Sham sont résolues par approche variationnelle, en utilisant l'idée de l'approximation dite Muffin-tin [13]. Cette approximation consiste à diviser la maille élémentaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de muffin-tin, centrées sur les différents sites atomiques et la région interstitielle. 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. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » (potentiel complet). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus précises à ce jour.

Dans ce travail, on a traité la fonctionnelle d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE96 [14]. Les fonctions de base et les potentiels sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{max} = 10$ . Dans la région interstitielle, ils sont développés en séries de Fourier des ondes planes avec un cutoff  $R_{MT}K_{max} = 8$  où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de muffin-tin. On a

utilisé 3000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 104 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin avec une grille de 14x14x14 pour échantillonner les points  $k$  dans l'espace réciproque.

On a choisi des sphères muffin tin centrées sur les atomes avec les rayons suivants :

**SrSi :**

$R_{MT}(Sr)=2.40$  Bohr et  $R_{MT}(Si)=2.30$  Bohr

**SrGe :**

$R_{MT}(Sr)=2.40$  Bohr et  $R_{MT}(Ge)=2.40$  Bohr

**SrSn :**

$R_{MT}(Sr)=2.50$  Bohr et  $R_{MT}(Sn)=2.50$  Bohr

La configuration électronique de chaque élément appartenant à la constitution de nos composés est :

**Si :  $3s^2 3p^2 3d^0$  ; Ge :  $4s^2 4p^2 4d^0$  ; Sn :  $5s^2 5p^2 5d^0$  ;**

**Sr :  $5s^2 5p^0 4d^0$**

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que la différence entre les densités de charge d'entrée et de sortie soit inférieure à  $10^{-5}$ .

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [15] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + C^{te} \dots \dots \dots (IV.1)$$

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$  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 première  $B'$  du module de compressibilité est déterminée par :

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

avec  $V_0$  : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

### IV.3 Propriétés structurales

#### IV.3.1 Description des structures

La structure Zinc blende dite ZnS est cubique de paramètre «  $a$  » constituée de deux cubes faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique, les positions atomiques sont définies comme suit:

Les coordonnées des atomes du premier type sont  $(0, 0, 0)$  (Sr)

Les coordonnées des atomes du deuxième type sont  $(0.25, 0.25, 0.25)$  (Si, Ge et Sn)

Le réseau est cfc avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espèce opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Le groupe d'espace est  $F\bar{4}3m(Td^2)$ . Cette structure possède un seul paramètre de réseau :  $a$

#### IV.3.2 Paramètres d'équilibre

Les figures **IV.1.a**, **IV.1.b**, **IV.1.c** représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume pour les composés SrSi, SrGe et SrSn, dans les deux configurations magnétiques FM (ferromagnétique) et NM (non magnétique). L'énergie totale est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan. Les paramètres de la structure pour les trois binaires sont donnés dans le tableau **IV.1** avec les résultats théoriques disponibles. Nos calculs indiquent que la structure ferromagnétique est la plus stable par rapport à la structure non magnétique. Ce résultat est en bon accord avec les résultats théoriques. On peut aussi constater que les différences d'énergie  $E$

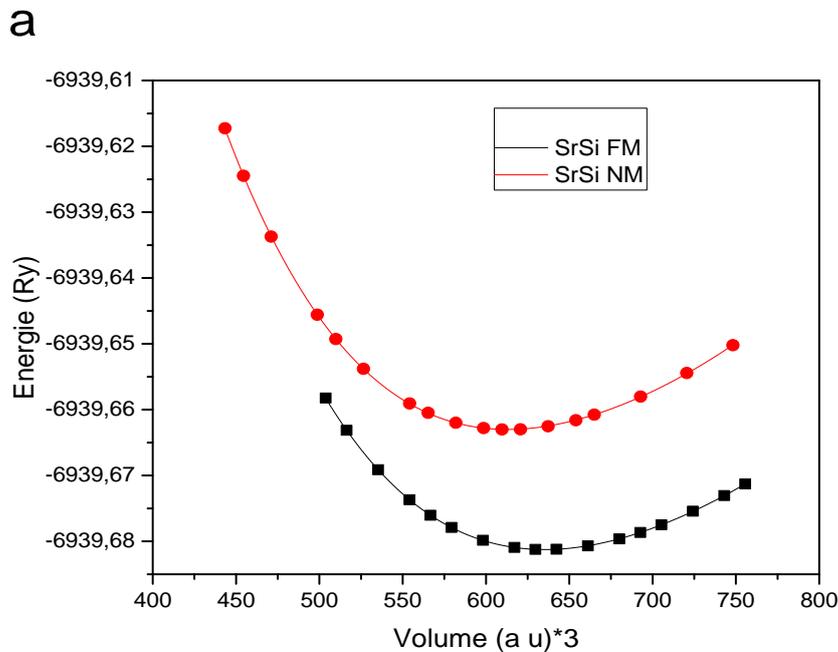
entre les deux états NM et FM ( $E = E_{NM} - E_{FM}$ ) augmentent avec le numéro atomique de l'atome Z dans la même colonne du tableau périodique.

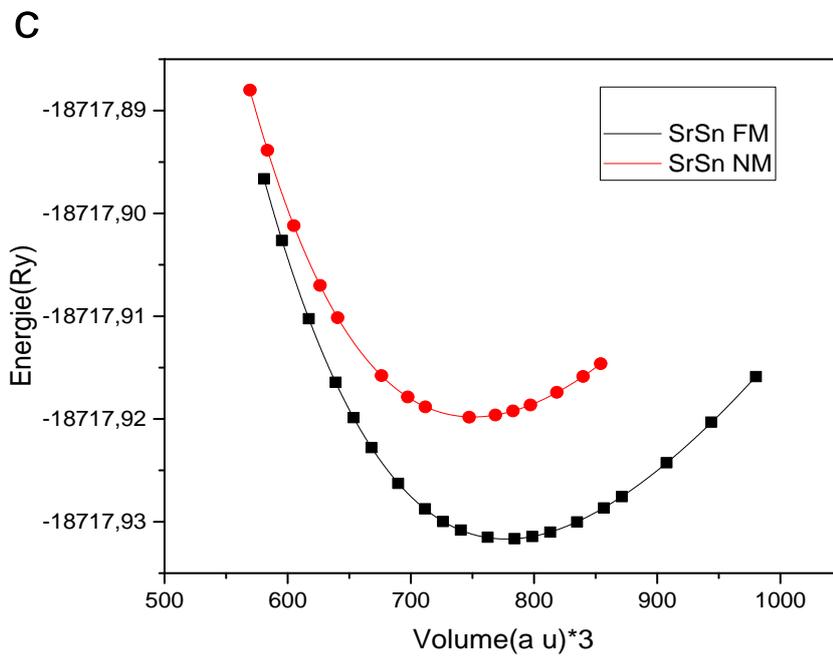
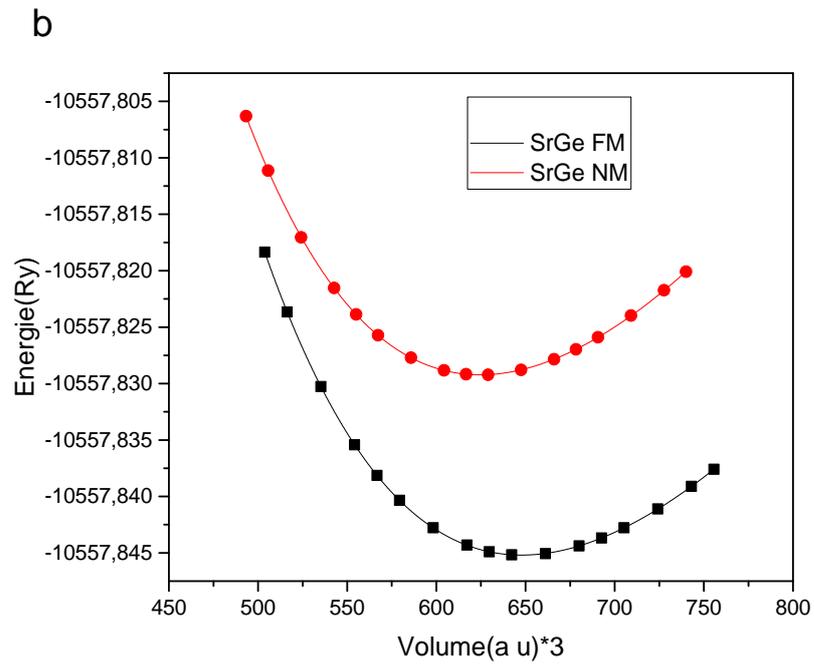
### IV.3.3 Energie de cohésion

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal

$$E_{coh} = E_{totale}^{AB} - (E_{atom}^A + E_{atom}^B) \dots \dots \dots \text{IV.4}$$

Où  $E_{totale}^{AB}$  se réfère à l'énergie totale du cristal ou de la maille primitive utilisée dans le calcul actuel.  $E_{atom}^A$  ou  $E_{atom}^B$  est l'énergie totale des constituants élémentaires purs. Les valeurs calculées de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  pour les trois composés étudiés sont données dans le (tableau IV.1).





**Figure IV.1** Variation de l'énergie totale des composés SrX en fonction de volume, (a) SrSi, (b) SrGe et (c) SrSn.

Composés	NM		FM				$\Delta E(\text{meV})$	
	$a$ (Å)	B (GPa)	$B'$	$a$ (Å)	B (GPa)	$B'$		$E_{\text{coh}}$ (eV)
Sr Si	7.138 6.904 <sup>a</sup>	17.217 33.78 <sup>a</sup>	3.417	7.222 7.060 <sup>a</sup>	16.927 32.31 <sup>a</sup>	3.701	- 4.790 - 5.633 <sup>a</sup>	247.751
Sr Ge	7.182 6.932 <sup>a</sup>	16.523 32.81 <sup>a</sup>	3.707	7.270 7.080 <sup>a</sup>	16.117 30.90 <sup>a</sup>	3.757	- 4.423 -5.442 <sup>a</sup>	217.165
Sr Sn	7.635 7.354 <sup>a</sup>	13.398 27.79 <sup>a</sup>	3.776	7.728 7.458 <sup>a</sup>	12.741 28.22 <sup>a</sup>	3.614	- 3.744 -5.257 <sup>a</sup>	160.439

*a* : Référence [1]

**Tableau IV.1** Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre  $a$  (Å), le module de compression  $B$  (GPa), la dérivée du module de compression  $B'$ , la différence d'énergie  $E$  (meV) entre les deux états NM et FM ( $E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$ ), l'énergie de cohésion  $E_{\text{Coh}}$ (eV) des composés SrSi, SrGe et SrSn.

On remarque que  $a$  (SrSi) <  $a$  (SrGe) <  $a$  (SrSn) car le paramètre de réseau croît avec l'accroissement du rayon atomique de l'atome Z. Les paramètres d'équilibre calculés sont relativement supérieurs à ceux trouvés du résultat théorique. Le module de compression  $B$  décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque  $B$  est proportionnel à  $V_0^{-1}$  où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire. Nos valeurs sont légèrement inférieures à celles du résultat théorique.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour tous les composés étudiés, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ces composés binaires. Elles montrent un bon accord avec le résultat théorique

### IV.4 Propriétés électroniques :

Pour les systèmes magnétiques, les calculs dans le cas de spin polarisé sont effectués en utilisant le concept des électrons de spin « up » et de spin « dn » séparément.

#### IV.4.1 Densités d'états :

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental, nous allons étudier le comportement électronique des composés SrSi, SrGe et SrSn. La densité d'état électronique est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système.

Nous avons calculé les densités d'états des composés étudiés à l'équilibre et suivant les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.

La figure IV.2 (a, b et c) représente les densités d'états électroniques totales et partielles des composés SrSi, SrGe et SrSn en spin « up » et en spin « dn ». Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Il est clair à partir de ces figures que les trois composés ont un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

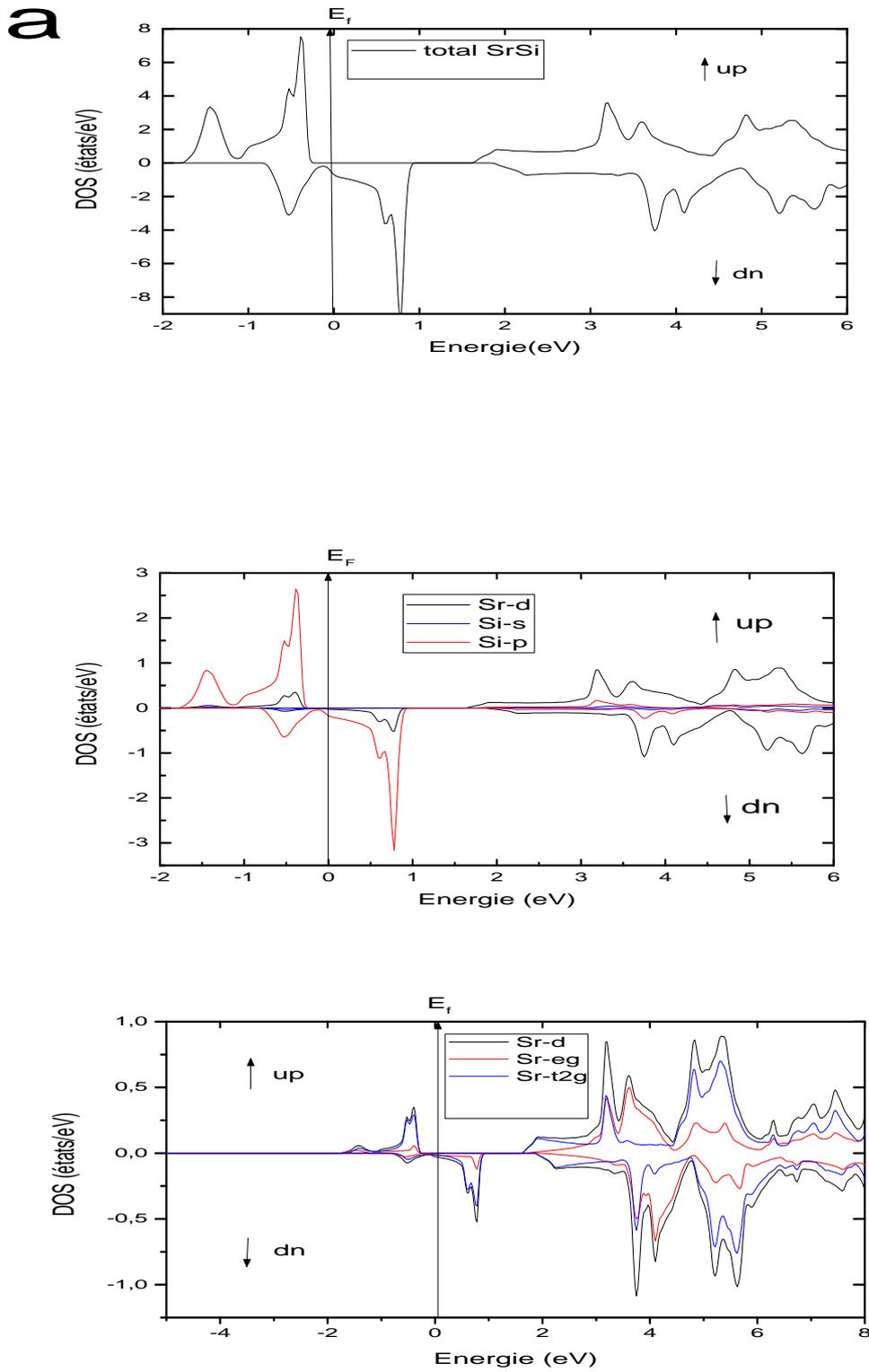
Les trois composés présentent également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins « up » tandis que la chaîne de spins minoritaires présente un caractère métallique où le niveau de Fermi traverse les états de spin « dn ». Ceci confère au matériau une polarisation très importante au niveau de Fermi.

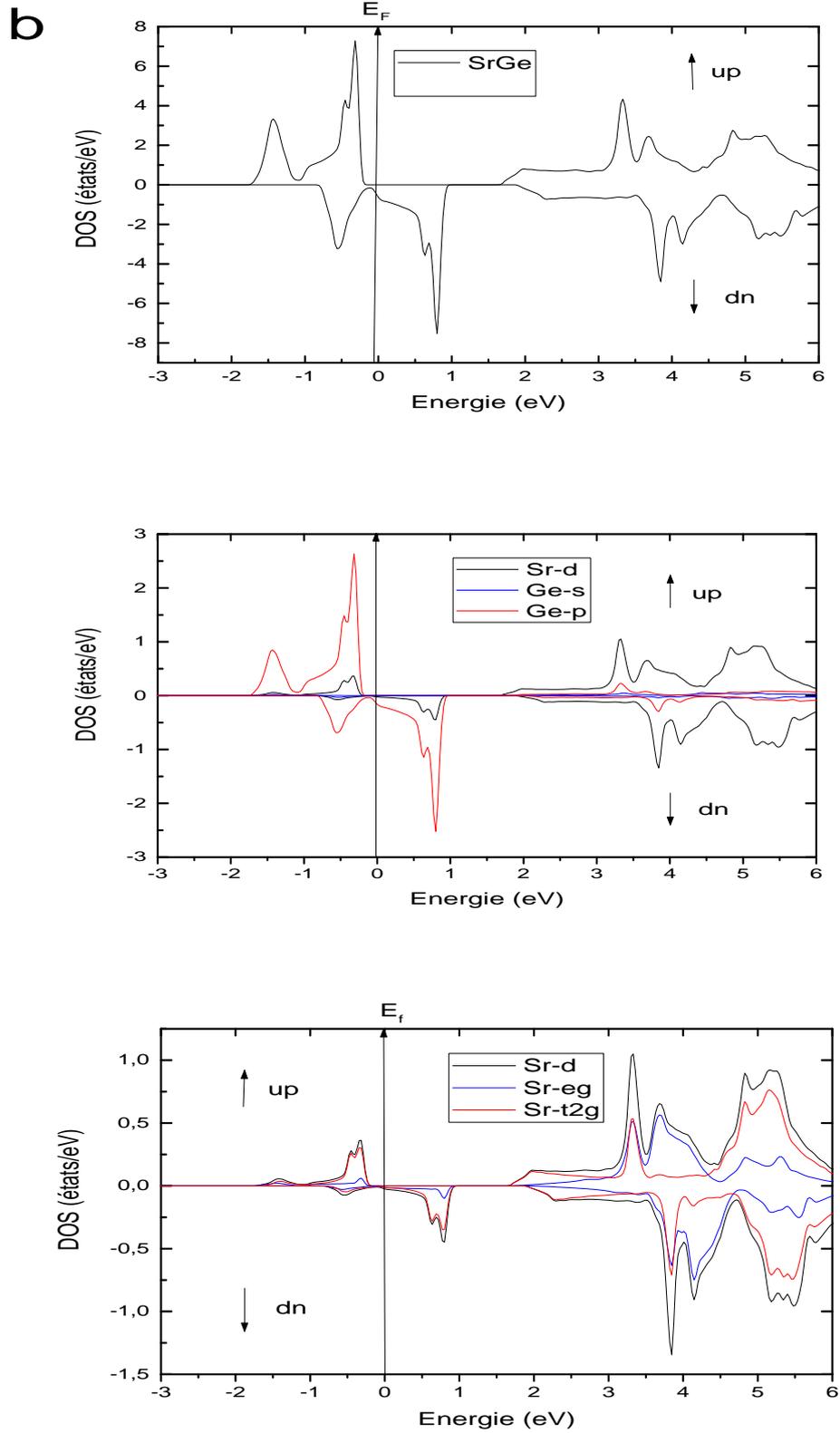
Pour les trois composés et pour les deux directions de spin, les trois plus basses bandes provenant principalement des états p hybridés de l'atome X (X=Si, Ge et Sn) avec les états  $t_{2g}$  de l'atome Sr. Elles sont entièrement remplies pour les spins majoritaires tandis qu'elles sont partiellement remplies pour les spins minoritaires en raison de l'interaction entre les états p de l'atome X et les états d de l'atome Sr.

A partir de la figure IV.2, on remarque que la bande de valence provient principalement des états p de l'anion avec un mélange partiel des états d ( $t_{2g}$ ) du cation.

En plus, les bandes au-dessus de 2 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états d de Sr. Les deux bandes autour de 3,5 eV pour les deux chaînes majoritaire et minoritaire correspondent aux états  $e_g$  de Sr et les

trois bandes plus élevées autour de 5,5 eV dans les deux chaînes de spin sont principalement de caractère  $t_{2g}$  de Sr.





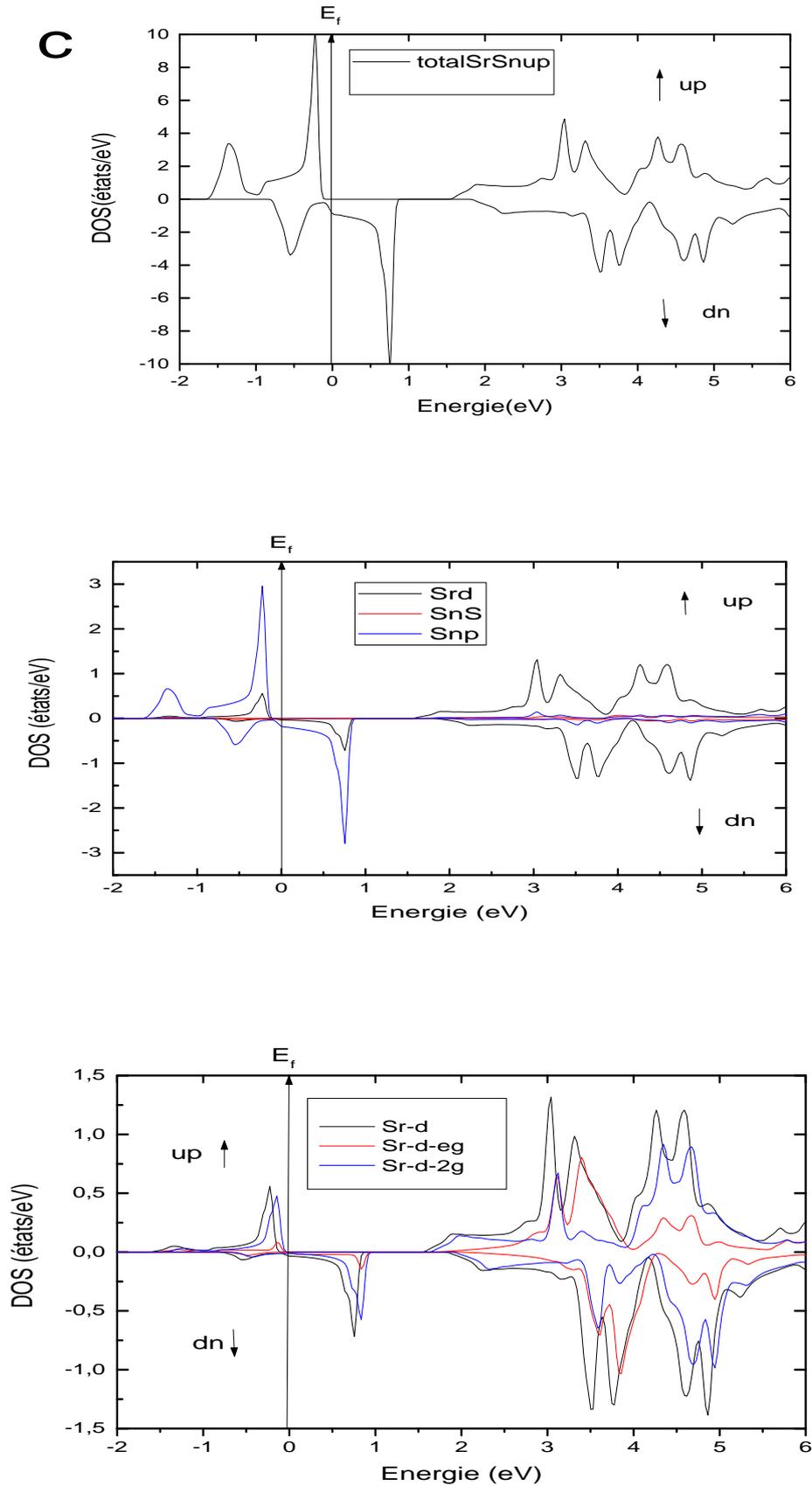


Figure IV.2 (a, b et c): les DOS totales et partielles de spins majoritaires « up » et spins minoritaires « dn » des composés SrX (X=Si, Ge et Sn).

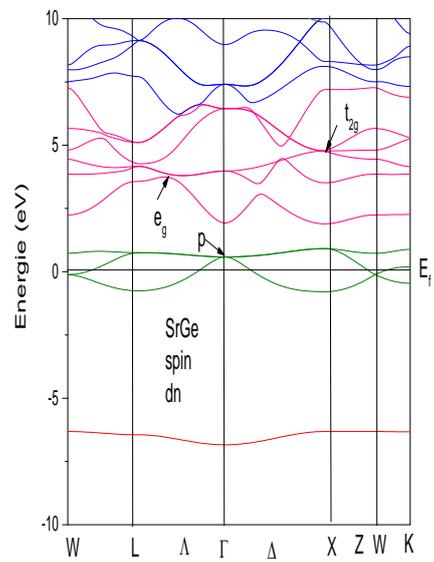
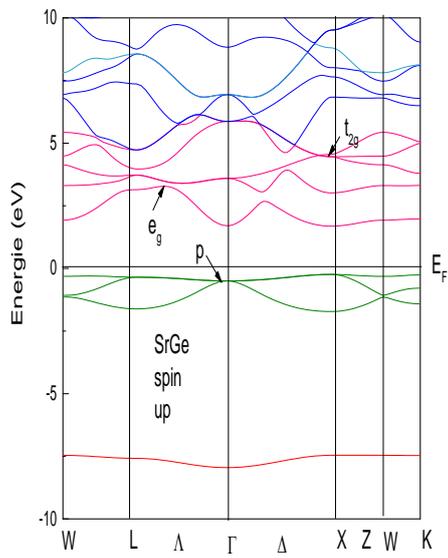
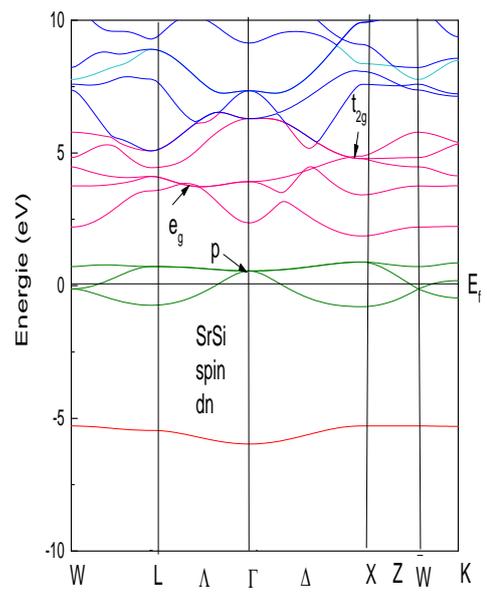
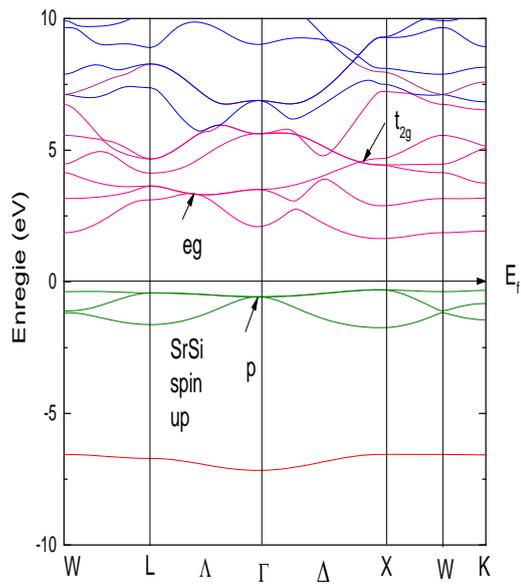
### IV.4.2 Structures de bande

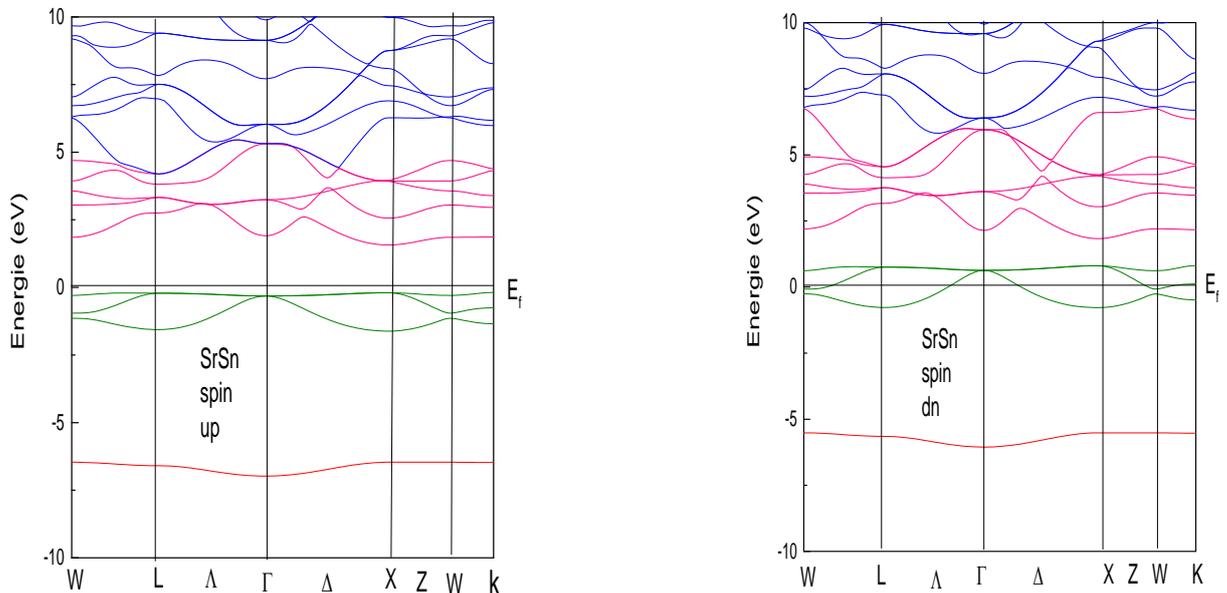
La figure IV.3 représente les structures de bandes suivant les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires des composés SrSi, SrGe et SrSn calculées à leurs paramètres de maille d'équilibre.

On constate que la chaîne de spins minoritaires « dn » est métallique tandis que la chaîne de spins majoritaires « up » est semi-conductrice. Alors, ces trois composés sont des demi-métaux ferromagnétiques. Il est à noter que nos calculs montrent que le composé SrSn est un demi-métal ferromagnétique tandis que le calcul théorique [11] prédit que ce composé est un métal ferromagnétique.

Chaque composé possède un gap  $G_{Maj}$  au niveau de Fermi d'une valeur de 1.94 eV, 1.92 eV et 1.76 eV pour SrSi, SrGe et SrSn, respectivement. Ces gaps sont direct car le maximum de la bande de valence se coïncide avec le minimum de la bande de conduction au même point X, Les valeurs des énergies des bandes interdites ( $G_{Maj}$ ) comparées avec celles d'un autre calcul théorique [11], basé sur la méthode TB-LMTO, sont listées dans le tableau IV.2. Nous pouvons remarquer que ces valeurs sont en accord avec une légère différence qui est due aux méthodes utilisées. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres de maille et diminue avec l'expansion de ce paramètre.

On remarque à partir de la figure (IV.3) que pour les trois composés demi-métalliques SrX (X=Si, Ge et Sn) dans la phase Zinc-Blende, les états s de l'atome X sont plus bas énergétiquement. Les bandes suivantes sont celles constituées par les orbitales p de Si, Ge et Sn. En plus, les bandes au-dessus de 2 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états d de Sr.





**Figure IV.3** Les structures de bande des spins majoritaires « up » et spins minoritaires « dn » des composés SrX (X=Si, Ge et Sn)

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap demi-métallique dans les composés de Zinc Blende est l'hybridation des fonctions d'ondes de l'état d (les états  $t_{2g}$ ) du cation (Sr) avec les fonctions d'ondes de l'état p de l'anion (X= Si, Ge et Sn) qui est dictée par l'environnement tétraédrique où chaque atome est entouré par quatre atomes de l'autre espèce.

En particulier, en présence de la symétrie tétraédrique, les états d se divisent en deux sous-espaces irréductibles: le sous-espace  $t_{2g}$  triplement dégénéré, composé des états  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  et le sous-espace  $e_g$  doublement dégénéré, qui inclut les états  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$  et les états p se divisent en  $p_x p_y$  et  $p_z$ .

Dans ces composés, la formation de liaison se produit à partir les électrons s du cation et les électrons p de l'anion. Cependant, le magnétisme provient principalement de l'interaction entre les électrons p de l'anion et les électrons d du

cation. Ces composés ont six électrons de valence par unité de formule; deux d'entre eux occupent les états s de l'anion et les quatre électrons restants occupent principalement les états p de l'anion. Ces derniers sont fortement polarisés en spin et se situent au voisinage du niveau de Fermi [16].

**Tableau IV-2** Valeurs des gaps d'énergies  $G_{Maj}$ (eV) des composés SrX.

<b>Composés</b>	<b>Energie du Gap <math>G_{Maj}</math> (eV)</b>	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Autre calcul</i>
<b>SrSi</b>	1.94	2.020 $\frac{eV}{a}$
<b>SrGe</b>	1.92	1.713 $\frac{eV}{a}$
<b>SrSn</b>	1.76	-

*a* : Référence [11]

### IV.5 Propriétés magnétiques

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en  $\mu_B$ ) puisque l'énergie de Fermi  $E_F$  est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule  $N_{tot}^\uparrow$  est un nombre entier.

Le nombre total des électrons de valence par unité de formule,  $Z_{tot}$  doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin « dn »  $N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow$ , est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique est :

$$M = (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow)\mu_B = (2N_{tot}^\uparrow - Z_{tot})\mu_B, \text{ est un nombre entier.}$$

Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la demi-métallicité[17].

$$M_{tot} = (8 - Z_{tot})\mu_B \dots \dots \dots IV-4$$

Pour les composés SrX,  $Z_{tot} = 6$  (Sr:  $5s^2 5p^0 4d^0$ ; X:  $ns^2 np^2$ ) et Eq (IV-4) prédit un moment magnétique de  $2\mu_B$ , en bon accord avec nos résultats ab-initio.

Les moments magnétiques totaux et partiels calculés dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes Sr, Si, Ge, et Sn ainsi que d'autres résultats sont représentés dans le tableau IV-3.

Les résultats obtenus montrent que nos composés possèdent un moment magnétique total égal à  $2 \mu_B$  avec  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et les régions interstitielles.

De la table, on constate que la contribution principale aux moments magnétiques provient des électrons p de l'anion alors que le moment magnétique du cation est petit. Ce résultat est différent des pnictides et des chalcogénures de métaux de transition mais semblable aux carbures alcalino-terreux de type ZB et aux composés CaSi et CaGe [7,8]. Une contribution considérable au moment magnétique provient des sites interstitiels.

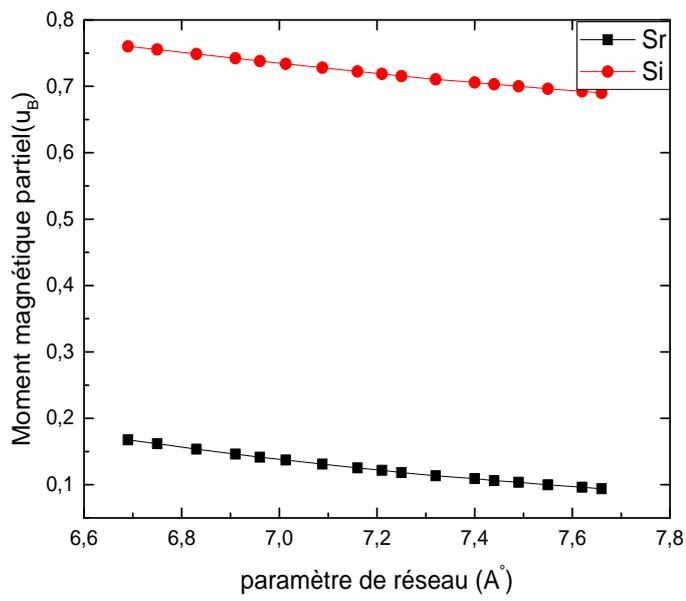
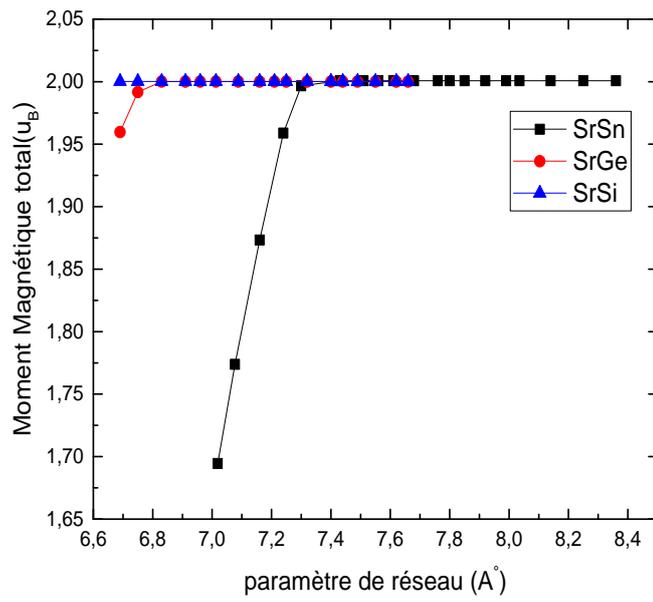
La variation des moments magnétiques totaux et partiels en fonction du constante de réseau pour les composés SrSi, SrGe et SrSn est montrée sur la figure IV.4. A partir de cette figure, on peut noter que pour les trois composés, le moment magnétique total est  $2,00 \mu_B$  par unité de formule. Il reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport aux ceux d'équilibre respectifs jusqu'à ce qu'ils soient compressés pour les valeurs critiques de la Fig. IV-4. Par conséquent, la demi-métallicité des composés SrSi, SrGe et SrSn est conservée par une compression de 7.4 %, 6% et 5.8%, respectivement et une expansion du paramètre de maille à 6%, 5.4% et 8.2 %, respectivement. Ce résultat confirme que, pour un élément léger, la demi-métallicité est plus stable par rapport à la variation de ses constantes de réseau [18].

On remarque aussi que pour les trois composés étudiés, les valeurs des moments magnétiques partiels des atomes Sr et X (X=Si, Ge et Sn) diminuent avec l'accroissement des paramètres de maille. Cette diminution est compensée par augmentation des moments magnétiques interstitiels pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire. Par conséquent, les atomes dans les composés SrX sont en arrangement ferromagnétique.

**Tableau IV.3** Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) des composés SrX (X= Si, Ge et Sn).

composés	Moment magnétique ( $\mu_B$ )			
	cation	anion	interstitiel	total
<b>SrSi</b>	0.12006 – 0.4146 $\alpha$	0.71714 – 1.3388 $\alpha$	1.16304 – 0.2466 $\alpha$	2.00024 – 2.0 $\alpha$
<b>SrGe</b>	0.12539 – 0.4328 $\alpha$	0.72224 – 1.2970 $\alpha$	1.15248 – 0.2702 $\alpha$	2.00012 – 2.0 $\alpha$
<b>SrSn</b>	0.13155 – 0.4484 $\alpha$	0.54476 – 1.1698 $\alpha$	1.32443 – 0.2849 $\alpha$	2.00074 – 1.9031 $\alpha$

$\alpha$  : Référence [1]



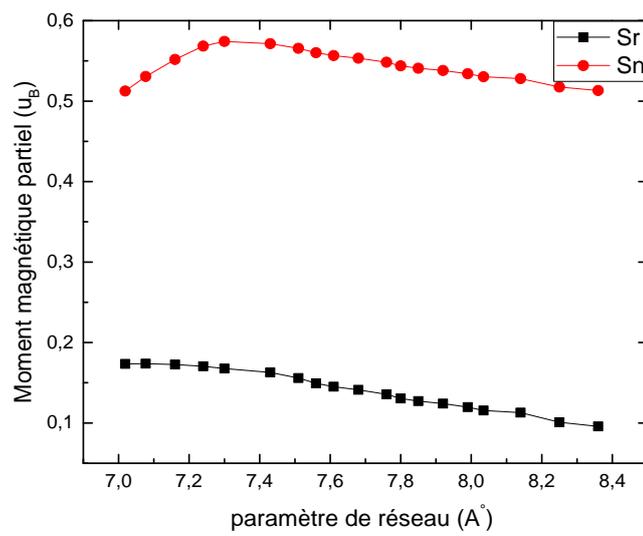
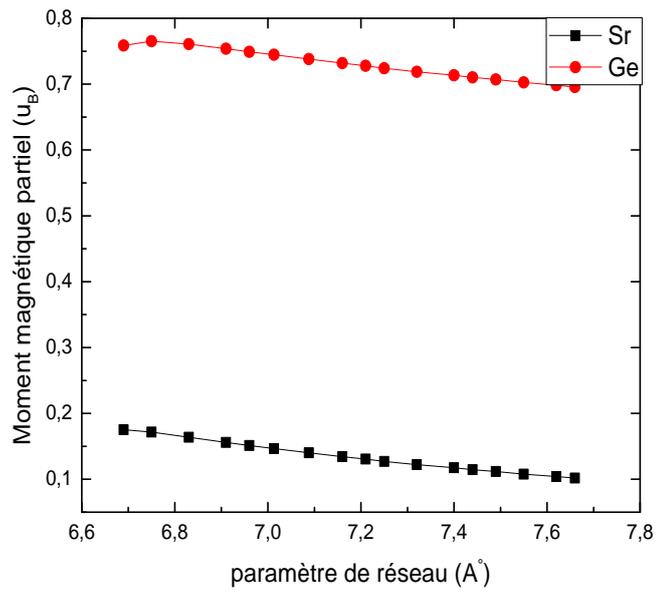


Figure IV.4 Variation du moment magnétique total et partiel des composés SrX (X=Si, Ge et Sn) en fonction du paramètre de réseau.

### IV-6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier la stabilité structurale et les propriétés électroniques et magnétiques des composés SrSi, SrGe et SrSn. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA.

Notre but initial dans ce travail était de trouver la structure la plus stable pour chaque composé moyennant l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats montrent que les composés dans la structure de ZB présentent le caractère demi-métallique. Le moment magnétique total est de  $2 \mu_B$ . Une remarque importante est que les composés conservent leurs propriétés demi-métalliques sous pression. L'origine du ferromagnétisme pour ces matériaux dépend de l'hybridation des états  $p$  de l'anion avec la quantité partielle des états  $d$  du cation. Le comportement demi-métallique de ces matériaux peut être maintenu dans une gamme de constantes de réseau relativement large. En comparant ces résultats avec d'autres composés alcalino-terreux, le calcul montre la bonne séquence pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les composés SrSi, SrGe et SrSn de type ZB peuvent être utiles dans les dispositifs spintroniques et d'autres applications [11].

***Bibliographie***

- [1] Geshi, M., Kusakabe, K., Tsukamoto, H. and Suzuki, N. “Zinc-blende CaP, CaAs and CaSb as half-metals: A new route to magnetism in calcium compounds”, Preprint arXiv: cond-mat/0402641 v1, pp. 1-4, 2004.
- [2] Kusakabe, K., Geshi, M., Tsukamoto, H. and Suzuki, N. “New halfmetallic materials with an alkaline earth element”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 16, No. 48, pp. S5639-S5644, 2004.
- [3] Sieberer, M., Redinger, J., Khmelevskiy, S. and Mohn, P. “Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations”, *Phys. Rev. B*, Vol. 73, No. 2, pp. 024404(1-9), 2006.
- [4] Yao, K.L., Jiang, J.L., Liu, Z.L. and Gao, G.Y. “First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M = Ca, Sr, Ba)”, *Phys. Lett. A*, Vol. 359, No. 4, pp. 326-329, 2006.
- [5] Geshi, M., Kusakabe, K., Nagara, H. and Suzuki, N. “New ferromagnetic nitrides, CaN and SrN, and their synthesis process”, Preprint arXiv: cond-mat/0604484 v3, pp. 1-5, 2006.
- [6] Geshi, M., Kusakabe, K., Nagara, H. and Suzuki, N. “Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN”, *Phys. Rev. B*, Vol. 76, No. 5, pp. 054433(1-5), 2007.
- [7] Gao, G.Y., Yao, K.L., Sasioglu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L. and

- Jiang, J.L. “Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles”, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, No. 17, pp. 174442(1-7), 2007a.
- [8] Gao, G.Y., Yao, K.L., Liu, Z.L., Jiang, J.L., Yu, L.H. and Shi, Y.L. “Search for new half-metallic ferromagnets in zinc blende CaSi and CaGe by first-principles calculations”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 19, No. 31, pp. 315222 (9pp), 2007b.
- [9] Zhang, C. “Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaM (M = C, N)”, *J. Appl. Phys.* Vol. 103, pp. 043715 (1-4), 2008.
- [10] Geshi, M. “Structural properties of ferromagnetic CaN in a CaCl-type and rock salt structure: A first-principles study” *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 405, No. 2, pp. 517-523, 2010.
- [11] *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* G. Jaigash, G. Kalpana Departement of physics, anna University, Chennai 600 025 , Tamil Nadu, India
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [13] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Computer Physics Communications* 130, 233–243 (2000).
- [14] J. P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof *phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] F. D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ; 5390 (1944).
- [16] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos *Physical. Review B* 67, 104417 (2003).
- [17] Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* 66 134428; Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* 66 174429.
- [18] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. A. Iliev, B. Akta, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 2905.

# conclusion générale

### Conclusion Générale

*Les demi-métaux à base du Strontium (Sr) constituent un intérêt important dans la technologie des matériaux magnétiques et cela est dû à la découverte du comportement magnéto-résistant géant par A. Fert (prix Nobel 2007). Ils sont de très bons candidats pour l'application en spintronique car ils combinent la demi-métalllicité et la croissance cohérente en matière de semi-conducteurs (SC) substrats.*

*Dans notre travail nous avons déterminé les propriétés structurales des composés demi-métalliques à base du Strontium de type SrX (X=Si, Ge, et Sn) dans la phase Zinc Blende en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA.*

*Nous avons déterminé nos paramètres, et nous avons également étudié les propriétés électroniques de nos composés en déterminant les structures de bandes et les densités d'états électroniques.*

*Nous avons déterminé aussi les moments magnétiques totaux et partiels.*

*Les résultats montrent que les composés ont un caractère demi-métallique où la chaîne de spins minoritaires « dn » est métallique tandis que la chaîne de spins majoritaires « up » est semi-conductrice.*

*Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP/LAPW.*

*Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ces composés demi-métalliques avec d'autres phases cristallines et avec d'autres propriétés.*