

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

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



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique Computationnelle

Par

M. KEBOUCHA Ibrahim

Sur le thème

Etude du demi-métallique ferromagnétique

$Sr_{1-x}Eu_xO$ à base de terre rare

Soutenu le 10/05/2018 devant le jury composé de

M. ELKEURTI	Mohammed	Professeur	(Université de Saida)	Président
M. DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Rapporteur
M. MOKADDEM	Allel	Maître de conférences A	(Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh)	Co-encadreur
M. BOUDALI	Abdelkader	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Examineur
Mme HACHEMAOUI	Malika	Maître de conférences B	(Université de Saida)	Examinatrice

Année Universitaire 2017-2018

Dédicaces

A Mes Pères Parents

A Mes Frères et Sœurs

A toute Ma Famille

Je dédis ce modeste travail.

Remerciement

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

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DOUMI Bendouma rapporteur de ce mémoire, maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, et à Monsieur MOKADDEM Allel co-encadreur, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur ELKEURTI Mohammed professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur BOUDALI Abdelkader et Mme. HACHEMAOUI Malika maîtres de conférences à l'université de Saïda, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce mémoire de master.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I	
(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS)	06
I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué	07
I-3. L'électronique de spin (spintronique)	08
I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	09
I-4.1. Interaction d'échange sp – d	09
I-4.2. Le double échange	10
I-4.3. Le super-échange	11
I-4.4. Le couplage RKKY	12
I-5. Définition d'un matériau demi-métallique	13
Bibliographie	15
CHAPITRE II	
{ La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)" DFT " }	16
II-1. Les approximations de base	17
II-1.1. Hamiltonien exact du cristal	17
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	18
II-1.3. Approximation de Hartree	19
II-1.4. Approximation de Hartree-Fock	21
II-2. Présentation de la DFT	22
II-2.1. Introduction	22

II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	24
II-2.3. L'idée de Kohn et Sham	25
II-2.4. Equations de Kohn et Sham	27
II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)	28
II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)	31
II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel	32
II-4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	34
II-4.1 Présentation de la méthode (FP-LAPW)	34
II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	34
II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW	38
II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation	40
II-4.3.2 Construction des fonctions radiales	41
Bibliographie	42
CHAPITRE III	
(Résultats et interprétations)	
III-1. Méthodes et détails des calculs	46
III-2. Propriétés structurales des composés SrO et Sr _{0.75} Eu _{0.25} O	47
III-2.1. Présentation des structures de SrO et Sr _{0.75} Eu _{0.25} O	47
III-2.2. Paramètres structuraux	49
III-3. Propriétés électroniques des composés SrO et Sr _{0.75} Eu _{0.25} O	51
III-3.1. Densités d'états électroniques (D.O.S)	51
III-3.2. Structures de bandes	53
III-4. Moments magnétiques du composé Sr _{0.75} Eu _{0.25} O	56
Bibliographie	57
Conclusion	58

Introduction générale

Introduction générale :

La technologie des dispositifs électroniques et optoélectroniques exploite la charge des électrons pour stocker, transmettre et traiter information, mais au-delà de sa charge, l'électron possède un moment magnétique (son spin). Cette caractéristique n'est pas utilisée dans l'électronique classique, puisque les porteurs de charge peuvent avoir un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants [1]. L'approche de l'électronique de spin (ou spintronique) [2] propose d'utiliser cette propriété de spin supplémentaire des électrons en plus de leurs charge pour contrôler les électrons et créer des courants de spin afin d'améliorer les performances le stockage de l'information [2, 3]. L'intégration de cette propriété (spintronics) dans les dispositifs semiconducteurs ouvre la voie à une nouvelle génération de composants électroniques ou optoélectroniques intelligents pour les applications de dispositifs à mémoire magnétique [1]. Une révolution dans l'électronique de spin a été marquée par l'intégration de cette propriété dans les semiconducteurs magnétiques dilués, qui sont matériaux prometteurs pour la spintronique, car ils montrent la stabilité du ferromagnétisme à des températures supérieures à température ambiante [4, 5]. Cependant, l'avantage attendu de dispositifs spintroniques par rapport à l'électronique conventionnelle seraient la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, l'augmentation de la densité des transistors et diminution de la consommation de l'énergie [6].

L'oxyde de strontium (SrO) appartient à la famille des oxydes alcalino-terreux, qui attirent un intérêt considérable à cause de leurs applications dans diverses technologies allant de la catalyse à la microélectronique [7].

Plusieurs méthodes théoriques ont été appliquées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques des oxydes alcalino-terreux [8-11]. Récemment, Berri et al. [12] ont prédit la structure électronique et les propriétés magnétiques de SrO dopé au chrome (Cr) et manganèse (Mn) pour une utilisation possible dans les applications spintroniques et magnéto-électroniques. Ils ont trouvé que les composés $Sr_{1-x}Cr_xO$ et $Sr_{1-x}Mn_xO$ aux concentrations $x = 0.25$ et 0.75 , sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. Également, Berber et al. [1, 13] ont investigué les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques ferromagnétiques du SrO dopé par le vanadium (V).

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, l'électroniques et ferromagnétiques du SrO dans la structure NaCl (B1) dopé par l'impureté de l'euporium (Eu). Nous avons étudié le comportement demi-métallique ferromagnétique et les structures électroniques en spin polarisé de $Sr_{1-x}V_xO$ à la concentration $x = 0.25$ afin de prédire l'utilisation de ce matériau pour les applications de spintroniques. Nous avons effectué les calculs en utilisant le code WIEN2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [13], où l'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [14].

Ce mémoire de master contient trois chapitres. Le premier chapitre est une discussion sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) ainsi que les différentes interactions magnétiques dans ces matériaux. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger tels que l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) [15] et de Hartree-

Fock. Aussi, la reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) qui à été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [16] dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut d'écrite par un fonctionnelle de la densité ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW). Dans troisième chapitre, nous présentons nos calculs trouvés par l'utilisation du code WIEN2k [17], aussi bien que les interprétations et les discussions de nos résultats des propriétés structurales, électroniques magnétiques de $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ à la concentration $x = 0.25$ comparés à d'autres travaux théoriques et expérimentaux, suivies d'une conclusion générale.

Bibliographie (introduction générale)

- [1] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: *J. Comput. Electron.* 16, 542–547 (2017)
- [2] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: *Science* 294, 1488–1495 (2001)
- [3] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.* 76, 323–410 (2004)
- [4] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485–L487 (2001)
- [5] Wu, S.Y., Liu, H.X., Gu, L., Singh, R.K., Budd, L., van Schilfgaarde, M., McCartney, M.R., Smith, D.J., Newman, N.: *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047–3049 (2003)
- [6] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 19, 828 (2008)
- [7] Noguera, C.: *Physics and chemistry of oxides surface*. Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [8] Zhang, H., Bukowinski, M.S.T.: *Phys. Rev. B* 44, 2495 (1991)
- [9] Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., Bouhafs, B.: *Physica B* 344, 334 (2004)
- [10] Bhardwaj, P., Singh, S., Gaur, N.K.: *Mater. Res. Bull.* 44, 1366–1374 (2009)
- [11] Souadkia, M., Bennecer, B., Kalarasse, F.: *J. Phys. Chem. Solids* 73, 129–135 (2012)
- [12] Berri, S., Kouriche, A., Maouche, D., Zerarga, F., Attallah, M.: *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 38, 101–106 (2015)
- [13] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: *J. Electron. Mater.* 47, 449–456 (2018)
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [15] Born, M., Oppenheimer, J.R.: *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [16] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev.* 136, B864–871 (1964)
- [17] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: Schwarz, K. (ed.). *Techn. Universität, Wien, Austria* (2001)

Chapitre I

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

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

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des composés qui combinent des propriétés magnétiques et semiconductrices. Dans ces matériaux on peut contrôler les propriétés magnétiques du matériau, et donc maîtriser le spin de l'électron à travers des propriétés liées caractère semiconducteur. La nomination diluée découle du fait que les éléments magnétique dans le composé sont dilués dans la partie semiconductrice. La découverte des DMS a commencée depuis les années 70 avec l'incorporation des impuretés magnétiques de métaux de transition dans un semiconducteur de type II-VI. Les DMS dopés par une faible concentration d'impuretés magnétiques sont paramagnétiques, et présentent des phases antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super-échange d-d. Ce n'est qu'en 1997 que, par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [1]. Entre temps le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Mn dans une matrice InAs [2]. InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_C = 173 \text{ K}$ [3]. Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante.

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

La discipline de l'électronique de spin (la spintronique) est une nouvelle génération de l'électronique classique, qui exploite non seulement la charge, mais aussi le moment magnétique de l'électron (spin). La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 [1, 2] a été suivie par développement de la spintronique. L'idée générale de l'électronique de spin est de contrôler le courant des électrons à travers les matériaux ferromagnétiques et adapter l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont en suite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions.

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

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

I-3.1. Interaction d'échange *sp-d* :

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

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

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

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

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

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

$$H_{ech} = -xN_o\alpha \langle S \rangle s \dots\dots\dots (1.3)$$

$$H_{ech} = -xN_o\beta \langle S \rangle s \dots\dots\dots (1.4)$$

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

I-3.2. Double échange :

Le modèle de double- échange a été introduit par Clarence Zener en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été observé par Jonker et van Santen dans les manganites substitués $La_{1-x}D_xMnO_3$ (où D est un cation alcalino-terreux divalent). Jonker et van Santen ont trouvé que l'ion Mn^{3+} a un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion Mn^{4+} un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion Mn^{3+} a l'ion Mn^{4+} : Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés

parallèles, a fin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial ψ_1 a l'état final ψ_2 , via l'ion oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange (Fig. I.1).

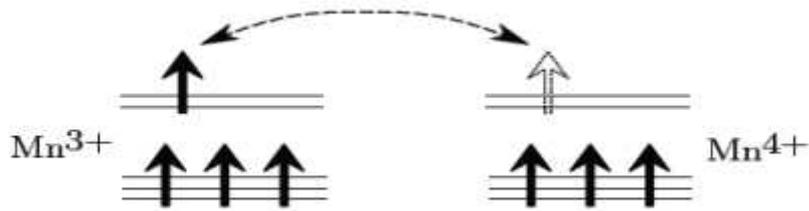


Figure I.1 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} .

I-3.3. Super échange :

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

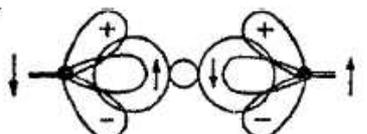
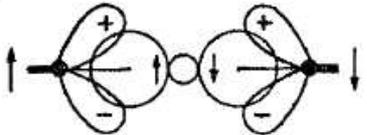
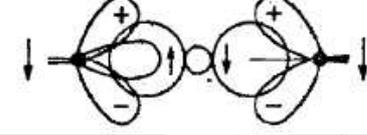
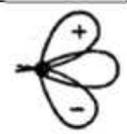
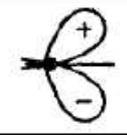
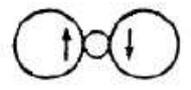
N° de cas	Cations		Configuration des électrons extérieurs	Couplage magnétique par super-échange
	1	2		
1	Mn ³⁺	Mn ³⁺		Couplage antiferromagnétique fort
2	Mn ⁴⁺	Mn ⁴⁺		Couplage antiferromagnétique faible
3	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺		Couplage ferromagnétique modéré
Cation Mn ³⁺				Orbitales t _{2g} remplies et orbitales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

Figure 1.2 : Règles de Goodenough pour une liaison Mn-O-Mn. [8].

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

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

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

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

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états (*) électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin "up" et de spin "down" (Fig. 1.3). Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin (P) du matériau par la relation:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_f) - N_{\downarrow}(E_f)}{N_{\uparrow}(E_f) + N_{\downarrow}(E_f)} \dots\dots\dots 1.5$$

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

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

Le matériau est dit “demi-métallique”, c’est-à-dire métallique pour une direction de spin et semiconducteur pour l’autre, lorsqu’il présente un seul type d’électrons (“up” ou “down”) au niveau de Fermi (partie droite de la Figure 1.3). Dans ce cas, la polarisation est totale et vaut 100% [11].

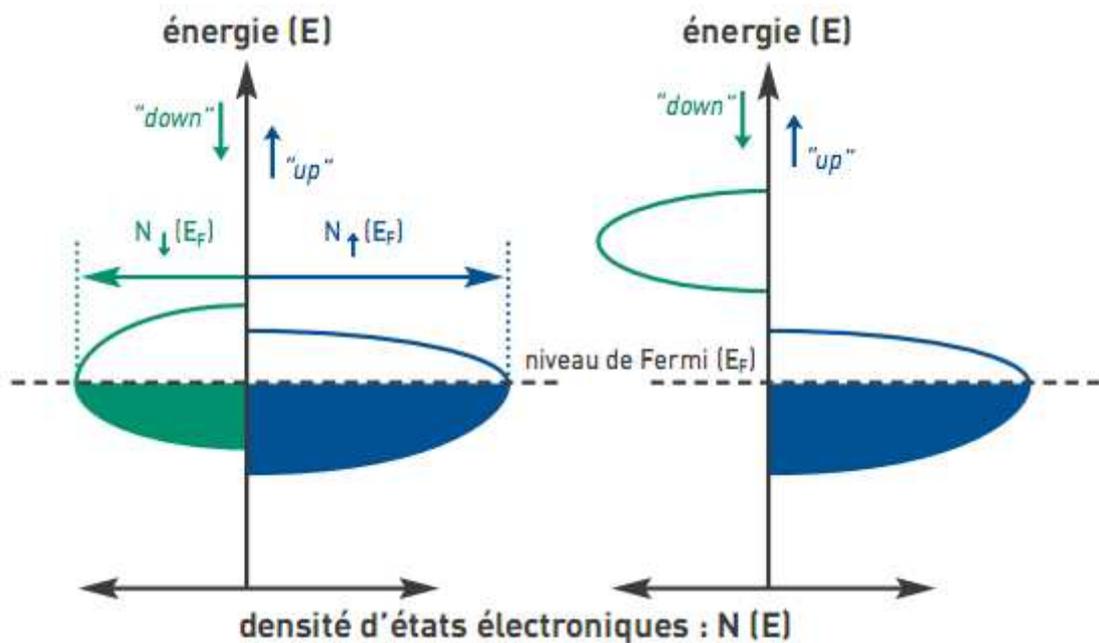


Figure 1.3 : (*) densité d’états : fonction de l’énergie : $N(E)$ telle que $N(E) dE$ est le nombre d’états électroniques d’un système dont l’énergie est comprise entre E et $E+dE$, où dE correspond à un très petit intervalle d’énergie.

Bibliographie (Chapitre I)

- [1] M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash et al., Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [4] A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190, J. Physique 32 (1971) C1-46, J. Phys. F 6 (1976) 849.
- [5] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [6] Albert Fert et Jean-Pierre Nozières dans le tome 6, fascicule 9 (novembre 2005, pp. 917-1026) des Comptes Rendus Physique de l'Académie des sciences, Paris. (Publication Elsevier France).
- [7] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. J. Phys. , 39 (1), 87 (1978)
- [8] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, Phys. Rev. 124, 373 (1961)
- [9] Ruderman M.A et Kittel C. , Phy.Rev., 1954, 96 P 99.
- [10] Skomski R., Zhou J., Zhang J. et Sellmyer D.J, Journal of applied Physics, 2006 99(8) p. 08D504.
- [11] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983)

Chapitre II

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

II-1. Les approximations de base :

II-1.1. Hamiltonien exact du cristal:

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons), l'Hamiltonien total (\hat{H}_T) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T [4, 5]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Soit:

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

II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_n \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_R(\vec{r})$ [6].

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

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

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

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

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

II-1.3. Approximation de Hartree :

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

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

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

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

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

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

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

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

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

II-1.4. Approximation de Hartree-Fock

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

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

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

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

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

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

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

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

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

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

II-2.1. Introduction :

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

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

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

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

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

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

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

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

II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

Théorème1:

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

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

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

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

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

Théorème 2 :

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

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

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

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

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

et dont les propriétés sont :

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

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

II-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

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

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

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II-2.4. Equations de Kohn et Sham :

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

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

On définit alors la fonctionnelle

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec le potentiel local X_α

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

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

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

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

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

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

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

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

II-3. Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel :

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

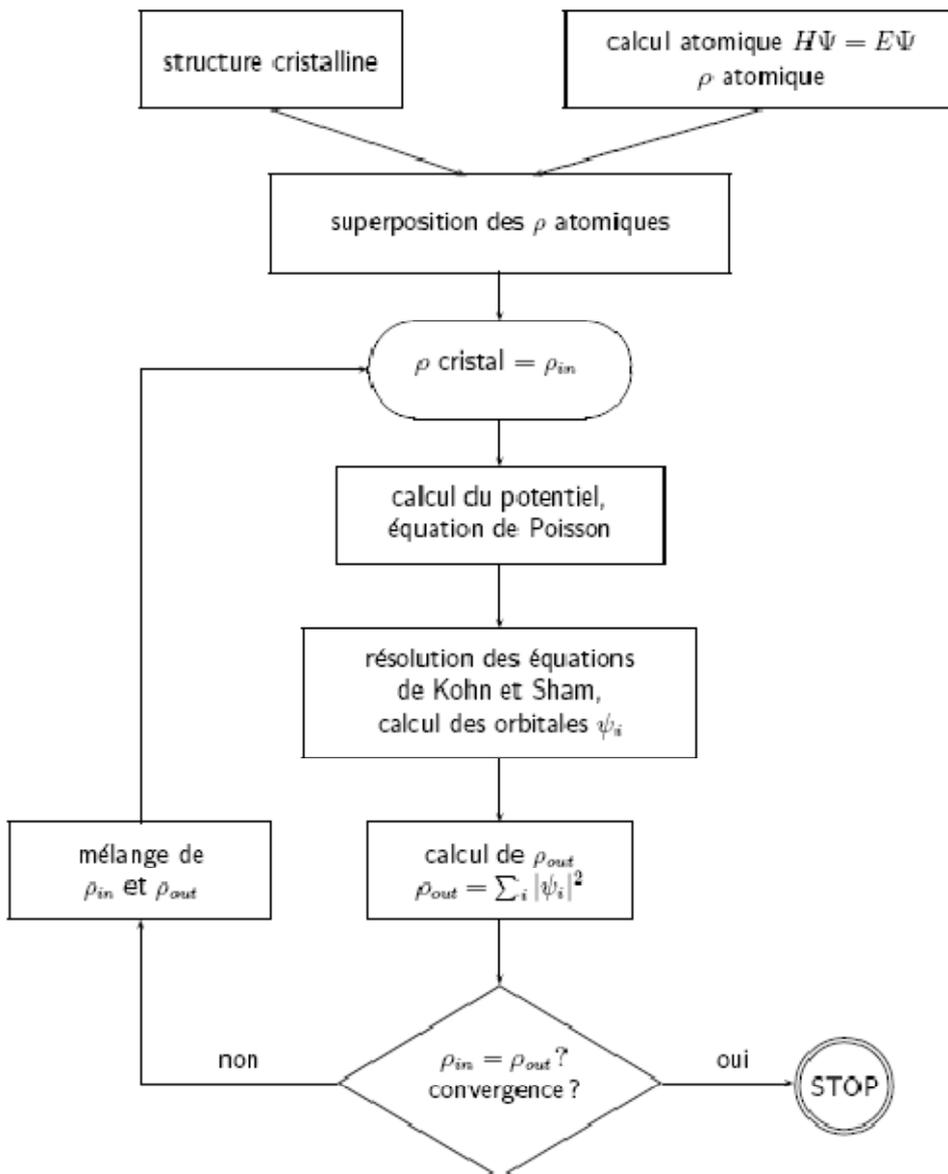


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

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

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

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

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

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

II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [33], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34, 35].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [36] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots\dots(\text{II.39})$$

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

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

II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [34]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

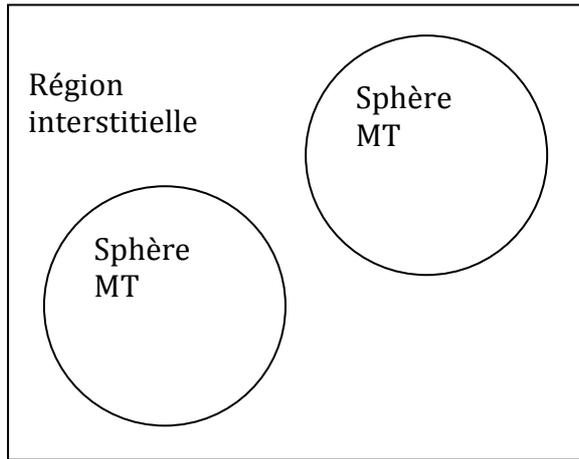


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.41})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.41) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(\text{II.42})$$

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.42) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2}U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \dots\dots\dots(\text{II.43})$$

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de (II.43). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [37] et par Andersen [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [38-41], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (II.41) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \dots\dots\dots(II.44)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(II.45)$$

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

APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

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

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

Takeda et Kubler [42] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que

l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [43] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II-4.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [38, 41]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

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

II-4.3.2. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT [38]. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

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

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

Bibliographie (Chapitre II)

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

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

- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [34] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [35] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [36] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [39] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [40] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [41] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000).
- [42] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [43] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-2. Méthodes et détails de calculs :

Dans ce travail, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [1, 2] introduite dans le code WIEN2k basé les calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité [3] pour investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau SrO dopé par l'atome de terre rare de l'euporium (Eu) tel que $Sr_{1-x}Eu_xO$ à la concentration $x= 0.25$. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [4] pour déterminer les paramètres structuraux, les structures de bandes, les valeurs des bandes interdites ainsi que les moments magnétiques.

Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff $R_{MT} k_{max} = 9$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [5]. Les configurations électroniques des atomes de notre matériau sont: l'euporium (^{63}Eu): [Xe] $4f^6 6s^2$, le Strontium (^{38}Sr): [Kr] $5s^2$ et l'Oxygène (^{8}O): $1s^2 2s^2 2p^4$.

Nous avons utilisé les valeurs des rayons de Muffin-tin aussi grands que possible pour les atomes Eu, Sr et O à condition que les sphères ne se chevauchent pas. L'intégration sur la zone de Brillouin les points k spéciaux a été effectuée par le maillage de Monkhorst et Pack [6]. Nous avons employé un maillage de points de k indépendants dans le domaine irréductible de la zone de Brillouin de $(4 \times 4 \times 4)$ pour SrO et $Sr_{0.75}Eu_{0.25}O$. Pour que la convergence de chaque calcul self-consistant soit obtenue, le procédé d'itération se répète jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers

une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre huit et douze points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont trouvés par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume de l'équation de Murnaghan [7] donnée par la relation :

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

Nous avons déterminé le paramètre de réseau d'équilibre par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, tandis que le module de compressibilité B est donné par l'expression :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est calculée par l'utilisation de l'équation suivante :

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

III-3. Propriétés structurales :

III-3.1. Présentation des structures de SrO et Sr_{0.75}Eu_{0.25}O :

L'oxyde de strontium (SrO) appartient aux oxydes alcalino-terreux, il a un intérêt considérable en raison de leur application dans diverses technologies allant de la catalyse à la microélectronique [8]. Il cristallise dans la structure Rocksalt ou NaCl (B1) dans les conditions normales et il subisse une transition de phase structurale de B1 à B2 à la pression de 36 GPa [9, 10]. La maille primitive de la structure B1 de SrO comporte deux atomes un cation (Sr) et un anion (O), chacun deux est entouré par six atomes voisins, formant

ainsi un octaèdre. Tandis que sa maille conventionnelle possède le groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$) N° 225, où l'atome de Sr est situé à la position (0, 0, 0) et l'atome de O à (0.5, 0.5, 0.5) (Voir Fig. III.1). La supermaille Sr_3EuO_4 de 8 atomes est créée par la substitution d'un cation de strontium (Sr) par un atome d'euprimum (Eu) à la position (0, 0, 0). Nous obtenons le composé $Sr_{0.75}Eu_{0.25}O$ de 8 atomes avec une concentration x d'euprimum égale à 0.25 de structure cubique avec le groupe d'espace ($Pm\bar{3}m$) N° 221 (Voir Fig. III.2).

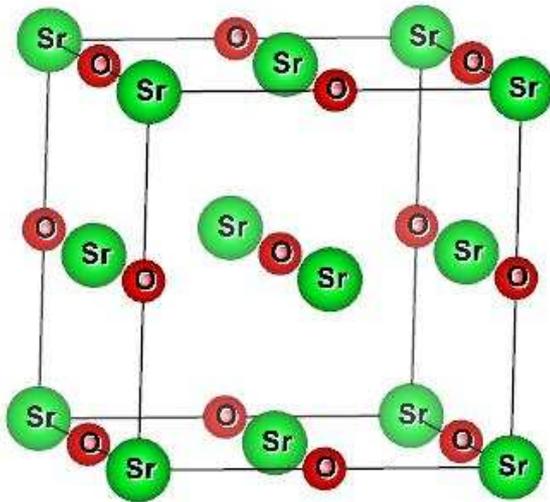


Figure III.1 : Structure cristalline NaCl (B1) de SrO.

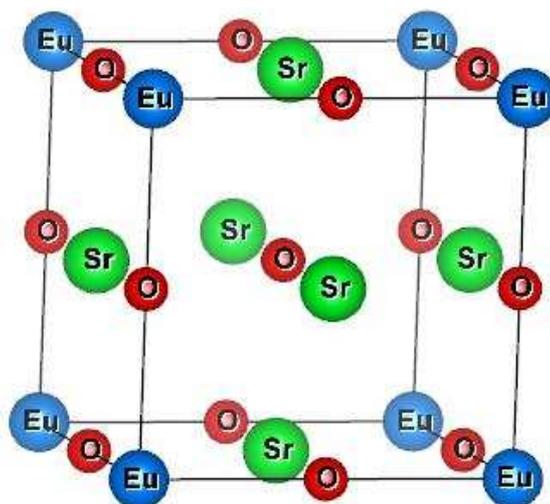


Figure III.2 : Structure cristalline de la supermaille de 8 atomes de $Sr_{0.75}Eu_{0.25}O$.

III-3.2. Paramètres structuraux :

Les figures III.3 et III.4 montrent les variations des énergies totales en fonction des volumes de SrO et Sr_{0.75}Eu_{0.25}O, respectivement. Nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [7] pour ajuster ces courbes afin de déterminer les paramètres structuraux de ces composés. Nos résultats tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilité (B) et ses premières dérivées (B') sont donnés dans le tableau III.1 avec d'autres calculs théoriques [11, 12] et expérimentaux [13] à des fins de comparaison. Les paramètres trouvés a et B de SrO sont très proches avec les données expérimentales [13], car l'approximation GGA-WC est très significative pour l'optimisation des propriétés structurales. D'autre part, les paramètres de SrO sont en bon accord avec les calculs théoriques des références [11, 12] par la même approximation GGA-WC. Nous remarquons une petite diminution du paramètre de réseau de Sr_{0.75}Eu_{0.25}O par rapport à celui de SrO cela est due à la différence entre les rayons ioniques des l'atome de l'euporium (Eu) et strontium (Sr). Par conséquent, le module de compressibilité de Sr_{0.75}Eu_{0.25}O devient supérieur à celui de SrO, ainsi le SrO est facilement compressible par rapport au Sr_{0.75}Eu_{0.25}O.

Table III.1 :

Paramètres d'équilibre a , B et B' des matériaux SrO et Sr_{0.75}Eu_{0.25}O.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
SrO	5.126	92.37	4.41	GGA-WC
Sr _{0.75} Eu _{0.25} O	5.097	95.48	4.54	GGA-WC
Autres calculs				
SrO	5.21 [11]	83.04 [11]	4.21 [11]	GGA-WC
	5.127 [12]	92.04 [12]	4.46 [12]	GGA-WC
	5.16 [13]	91.00 [13]	4.30 [13]	Expérimentale

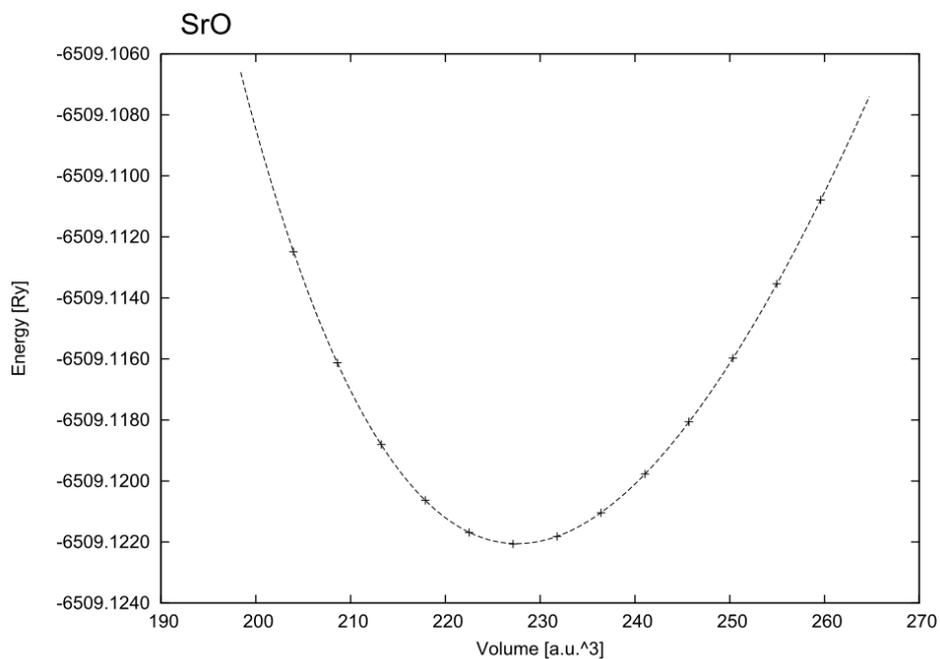


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale de SrO en fonction du volume.

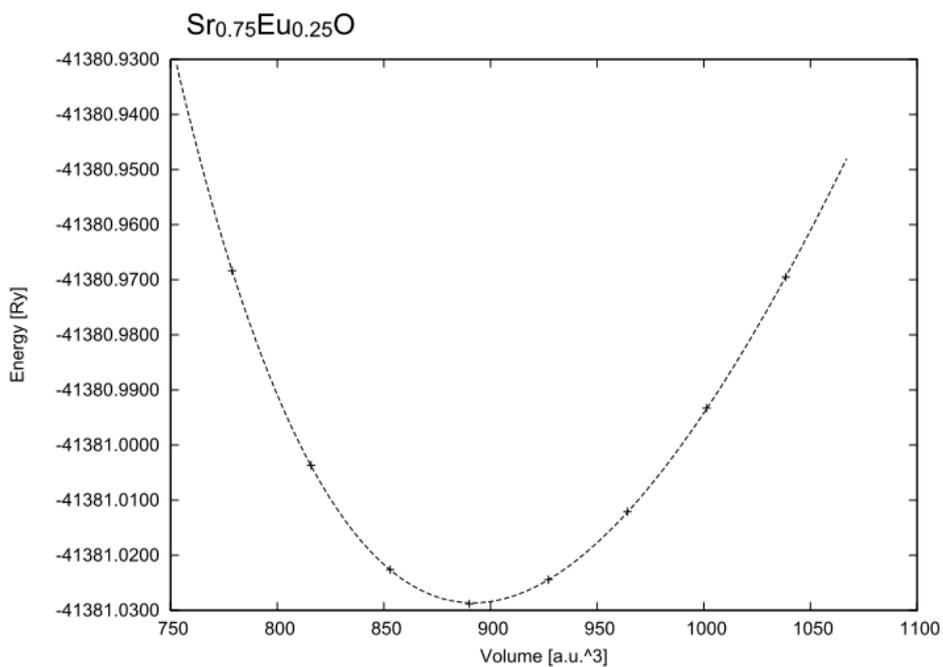


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale de Sr_{0.75}Eu_{0.25}O en fonction du volume.

III-4. Propriétés électroniques des composés SrO et Sr_{0.75}Eu_{0.25}O :

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

Les densités d'états électroniques (DOS) totales (T) et partielles (P) du composé Sr_{0.75}Eu_{0.25}O sont présentées par la Figure III.5. Nous constatons que les spins majoritaires sont de nature métallique et les spins minoritaires montrent un caractère semiconducteur. La propriété métallique des spins majoritaires résulte de la large hybridation entre les états 4f de (Eu) et de p de (O) autour du niveau de Fermi (E_F), tandis que les états électroniques sont inoccupés autour de E_F pour les spins minoritaires. Par conséquent, le Sr_{0.75}Eu_{0.25}O montre un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %.

La Figure III.5 de la DOS du composé Sr_{0.75}Eu_{0.25}O montre que la bande de valence des spins majoritaires et minoritaires dans l'intervalle des énergies de - 5.5 à -3 eV sont formés principalement des états 2p des atomes d'oxygène (O), alors que les contributions des états 4f de l'atome de Eu et les états 5p de Sr sont très petites. La partie supérieure de la bande de valence des spins majoritaires autour du niveau de Fermi dans l'intervalle des énergies de - 0.8 à 0.2 eV est dominée essentiellement par un grand pic des états 4f de l'atome de Eu qui se hybride avec les états p de l'oxygène (O). L'état ferromagnétique dans les DMS à base de métaux de transition est expliqué par la médiation des mécanismes de double échange et de l'échange p-d [14, 15]. Dans notre cas du matériau Sr_{0.75}Eu_{0.25}O, nous pouvons expliquer l'origine de l'état ferromagnétique par l'interaction d'échange entre les états partiellement remplis 4f de Eu avec les états p de l'oxygène autour du niveau de Fermi.

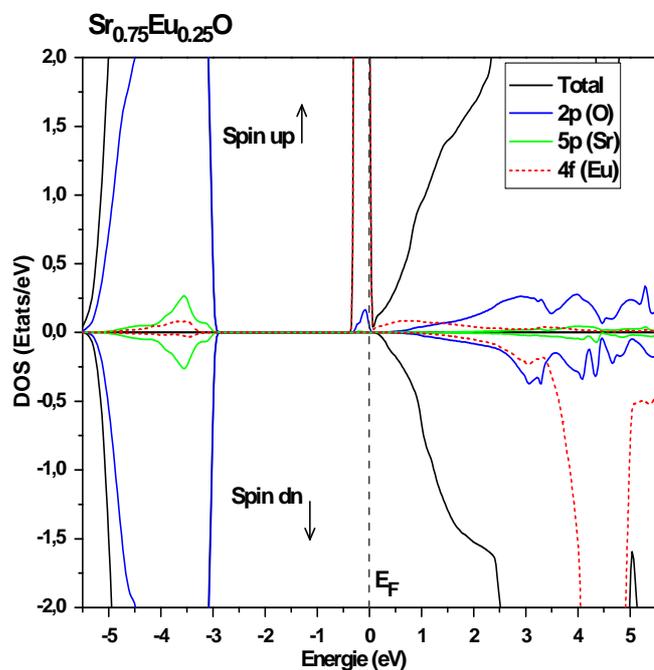
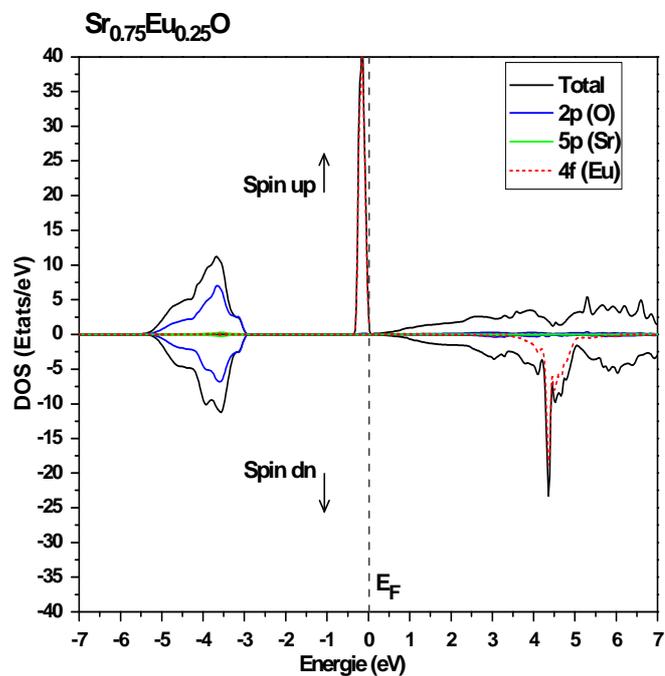


Figure III.5 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) de Sr_{0.75}Eu_{0.25}O.

III-4.2. Structures de bandes :

Les résultats théoriques des constantes des réseaux des matériaux SrO et Sr_{0.75}Eu_{0.25}O sont utilisées pour déterminer leurs structures électroniques. Les figures III.6 et III.7 représentent les structures de bandes calculées avec l'approximation GGA-WC. Pour le composé Sr_{0.75}Eu_{0.25}O, les spins majoritaires sont métalliques tandis que les spins minoritaires montrent un gap. Par conséquent, le Sr_{0.75}Eu_{0.25}O possède un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin magnétique égale à 100 %, et il peut être considéré comme un candidat potentiel pour les applications de dispositifs de la spintronique.

On constate que les spins minoritaires montrent deux types de gaps, un gap demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et un gap demi-métallique (G_{DM}). Le G_{DMF} est de type direct égal à 3.023 eV, il est situé entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point haute symétrie Γ . Le G_{DM} est situé entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de conduction égal à 0.093 eV, il est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de conduction (BC) par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de valence (BV) [16, 17]. Nos résultats des gaps de SrO et de Sr_{0.75}Eu_{0.25}O avec d'autres données théoriques [11, 12] et expérimental [18] sont présentés dans le tableau III.2. Les spins majoritaires et minoritaires de SrO sont symétriques de caractère semiconducteur avec un gap indirect ($E^{\Gamma X}$) de 2.778 eV, qui est situé entre les points de haute symétrie Γ et X.

Nos calculs des gaps de SrO sont très significatifs par rapport aux valeurs théoriques [11, 12] trouvés avec la même approximation GGA-WC.

Tableau III.2 :

Les calculs des énergies du $E_g(eV)$ de SrO, et des gaps demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires de $Sr_{0.75}Eu_{0.25}O$.

Composé	$E_g(eV)$	$G_{DMF}(eV)$	$G_{DM}(eV)$	Méthode
SrO	3.572 (direct $E^{\Gamma\Gamma}$)			GGA-WC
	2.778 (indirect $E^{\Gamma X}$)			
$Sr_{0.75}Eu_{0.25}O$		3.023	0.093	GGA-WC
Autres calculs				
SrO	3.42 [11] (direct $E^{\Gamma\Gamma}$)			GGA-WC
	2.782 [12] (indirect $E^{\Gamma X}$)			
	5.71 [18]			Expérimentale

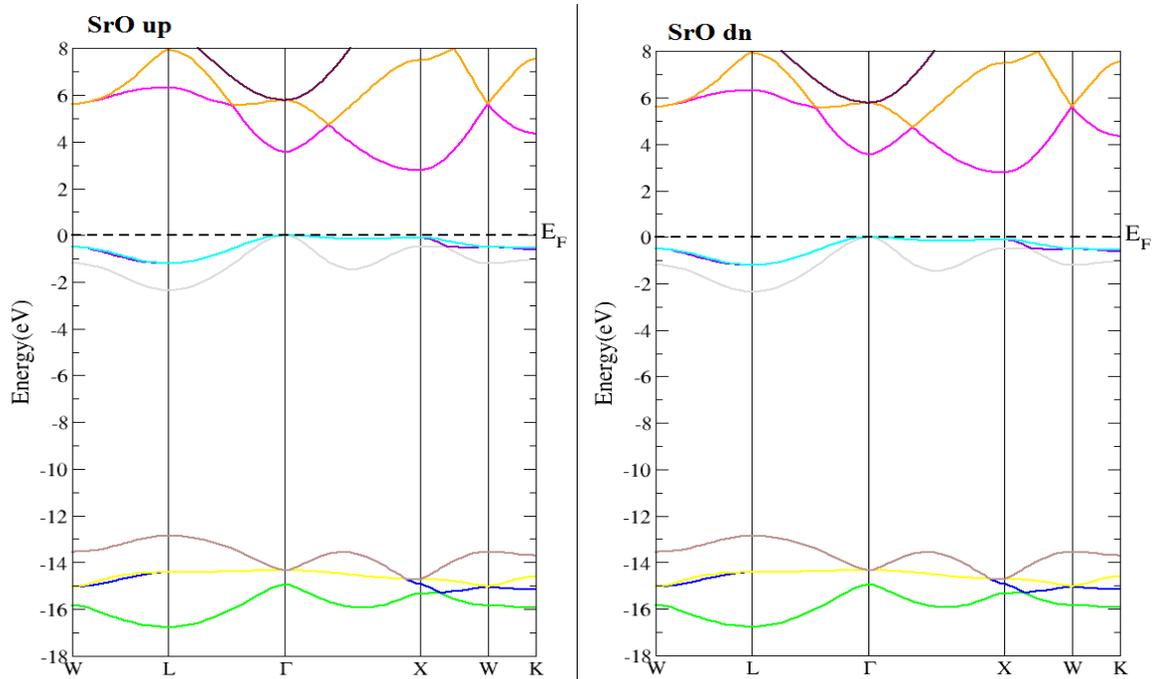


Figure III.6 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) de SrO.

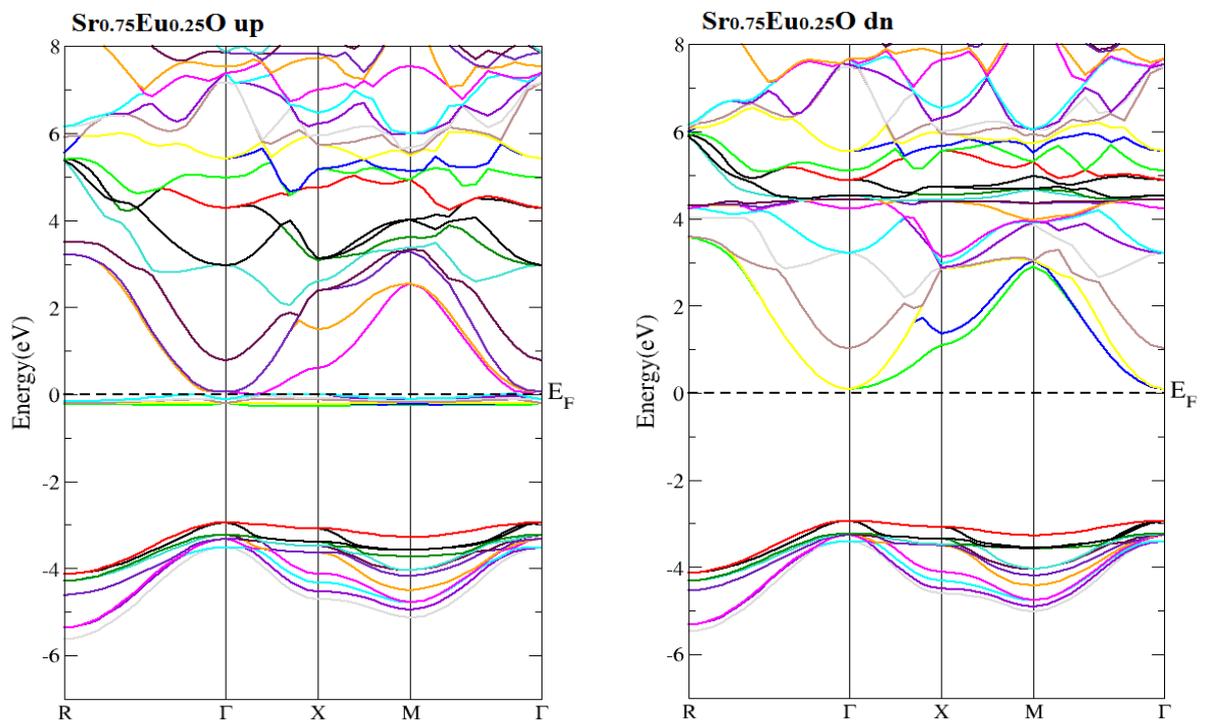


Figure III.7 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$.

III-5. Moments magnétiques du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$:

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des atomes Eu, Sr et O du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ sont présentés dans le tableau III.3. L'atome de l'euporium contribue deux électrons aux états p de l'oxygène, par conséquent les états 6s deviennent totalement vides et l'orbitales 4f reste toujours partiellement remplis par sept électrons. Ces électrons créent un moment magnétique total égal à $7 \mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr). Ce moment magnétique se réduit moins de $7 \mu_B$ et des petites contributions sont induites sur les sites de Sr et O.

Nous remarquons que les signes des moments magnétiques des atomes (Eu, Sr) et O sont positifs et négatifs, respectivement. Cela indique que l'interaction est antiferromagnétique entre (Eu, Sr) et O, mais elle est ferromagnétique entre les atomes Eu et Sr.

Tableau III.3 :

Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$.

Composé	Total (μ_B)	Eu (μ_B)	Sr (μ_B)	O (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$	7	6.647	0.053	-0.086	0.387

Bibliographie (Chapitre III)

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003)
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* 147, 71 (2002)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964)
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [5] D. J. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [6] H. J. Monkhorst and J.D pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)
- [7] F. D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [8] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995)
- [9] Y. Sato, R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.* 86, 11 (1981)
- [10] Y. Sato, R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.* 86, 773 (1981)
- [11] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, M. Attallah, *Sci. Semicond. Process.* 38, 101 (2015)
- [12] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* 47, 449-456 (2018)
- [13] L.G. Liu, W.A. Bassett, *J. Geophys. Res.* 77, 4934 (1972)
- [14] Zener, C.: *Phys. Rev.* 82, 403-405 (1951)
- [15] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: *Science* 287, 1019 (2000)
- [16] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [17] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007)
- [18] R.J. Zollweg, *Phys. Rev.* 111, 113 (1958)

Conclusion

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé SrO dopé par l'atome terre rare de l'euporium (Eu) tel que $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}$ à la concentration $x = 0.25$. Nous avons calculé les propriétés précitées par l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k. Cette méthode est basée sur les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité, où le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC).

Nos résultats des propriétés structurales montrent que la constante de réseau et le module de compressibilité de SrO sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les récents calculs théoriques par la même méthode GGA-WC. Le paramètre de réseau de $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ diminue par rapport à celui de SrO, cette diminution est due à la différence de taille entre les rayons ioniques de l'atome de l'euporium (Eu) et l'atome de strontium (Sr).

L'analyse des propriétés électroniques révèle que le SrO est de nature semiconducteur, tandis que le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ a un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent, le matériau $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ peut être considéré comme un candidat potentiel pour les applications de la spintronique.