

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 des Matériaux

Par

Mlle REMLI Asma

Sur le thème

**Prédiction théorique des propriétés électroniques et magnétiques
de phosphore d'aluminium à base de manganèse**

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)	07
I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué	08
I-3. L'électronique de spin (spintronique)	09
I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	10
I-4.1. Interaction d'échange sp - d	10
I-4.2. Le double échange	12
I-4.3. Le super-échange	13
I-4.4. Le couplage RKKY	15
I-5. Définition d'un matériau demi-métallique	16
Bibliographie	17
CHAPITRE II	
{ La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)" DFT " }	18
II-1. Les approximations de base	19
II-1.1. Hamiltonien exact du cristal	19
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	20
II-1.3. Approximation de Hartree	21
II-1.4. Approximation de Hartree-Fock	23
II-2. Présentation de la DFT	24
II-2.1. Introduction	24
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26

II-2.3. L'idée de Kohn et Sham	27
II-2.4. Equations de Kohn et Sham	29
II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)	30
II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)	33
II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel	34
II-4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	36
II-4.1 Présentation de la méthode (FP-LAPW)	36
II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW	40
II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation	42
II-4.3.2 Construction des fonctions radiales	43
Bibliographie	44
CHAPITRE III	
(Résultats et interprétations)	47
III-1. Méthodes et détails de calculs	48
III-2. Propriétés structurales des composés AlP et Al _{0.75} Mn _{0.25} P	50
III-2.1. Description des structures de AlP et Al _{0.75} Mn _{0.25} P	50
III-2.2. Paramètres structuraux	51
III-3. Propriétés électroniques des composés AlP et Al _{0.75} Mn _{0.25} P	53
III-3.1. Densités d'états électroniques (D.O.S)	53
III-3.2. Structures de bandes	55
III-4. Moments magnétiques du composé Al _{0.75} Mn _{0.25} P	58
Bibliographie	59
Conclusion	61

Introduction générale

Introduction générale :

Spintronique (l'électronique de transport de spin ou l'électronique à base de spin) est une nouvelle génération de la microélectronique, qui exploite le spin des porteurs de charge dans le domaine émergent de matériaux prometteurs pour les dispositifs multifonctionnels à base de spins [1-4]. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont les principaux candidats pour le développement d'un nouveau type de cette technologie parce qu'ils combinent les propriétés de transports magnétiques et semiconducteurs [4]. Ces matériaux sont caractérisés par la température de Curie supérieure à la température ambiante et de leur comportement demi-métallique [5]. Ces deux caractéristiques importantes suggèrent que les DMS sont des candidats prometteurs pour réaliser les dispositifs de spintronique. Cependant, l'avantage attendu de dispositifs de spintronique sur l'électronique conventionnel serait la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, l'augmentation la densité du transistor et la diminution de la consommation de l'énergie [6].

Les DMS basés sur les semiconducteurs de type III-V sont des matériaux les plus prometteurs pour les applications de dispositifs de spintronique parce qu'ils montrent la stabilité du ferromagnétisme à des températures supérieures à la température ambiante et due à leur comportement demi-métallique ferromagnétique [7, 8]. Plusieurs recherches théoriques [4, 9-12] ont été consacrées à l'étude des propriétés demi-métalliques et ferromagnétiques des semiconducteurs de type III-V dopés par les éléments magnétiques de transition afin de prédire la possibilité de leur utilisation

dans les applications de spintronique. Plusieurs méthodes expérimentales ont été réalisées dans l'intention de prédire le ferromagnétisme dans semiconducteurs de type III-V dopés avec des éléments de métaux de transition. Le GaP dopé avec le manganèse (Mn) [13] a été obtenu par la méthode expérimentale de la résonance ferromagnétique et les mesures de magnétisation. D'autre part, la croissance des couches minces de AlN dopé au chrome (Cr) qui a été réalisée avec succès par différentes techniques [14], telles que la pulvérisation cathodique réactive [15, 16], l'implantation ionique [17] et l'épitaxie par jets moléculaires [18, 19].

Le phosphure d'aluminium (AlP) est un semiconducteur de large bande interdite qui appartient au groupe III-V [20], il est un important matériau de conception pour la technologie industrielle des dispositifs optoélectroniques [21]. Le AlP dopé avec 5 % de manganèse (Mn) est considéré comme un candidat potentiel en tant que matériau DMS selon l'étude théorique de Katayama-Yoshida et Sato [22], aussi bien que le comportement demi-métallique ferromagnétique a été prédit dans le AlP dopé au chrome (Cr) [23], et également Zhang et al. [24] a estimé une température de Curie supérieure à 600 K pour AlP dopé au Cr. Au cours des dernières années, le caractère demi-métallique ferromagnétique a été étudié dans le AlP dopés par les éléments magnétiques tels que le manganèse (Mn) [25], le chrome (Cr) [26], le titane (Ti) [12], et le Ca [27].

Le but de notre travail est de faire étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur AlP dans la structure zinc blende (B3) dopé par l'élément de manganèse (Mn) par l'utilisation des calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons calculé les propriétés précitées du composé AlP et

$\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ à la concentration $x = 0.25$ afin de prédire l'utilisation ce matériau dopé pour de possibles applications de la spintronique. Nous avons employé dans nos calculs la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [28] implémentée dans le code WIEN2K [29], où potentiel d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé 2006 de Z. Wu, R.E. Cohen (GGA-WC) [30]. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Notre travail est réparti en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la discussion de la classe des matériaux des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW). Nous avons discuté approximation de Born-Oppenheimer qui suppose la séparation des mouvements nucléaires et électroniques [31] et l'approximation des électrons indépendantes de Hartree-Fock qui se révèle à travers de la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Puis on présente la DFT, qui à été élaborée par Hohenberg et Kohn [32], dont l'idée est de décrire l'énergie totale d'un système de N électrons en interactions dans un potentiel extérieur, par une fonctionnelle de la densité. Nous pouvons donc déterminer l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. Dans le troisième chapitre, nous présentons les interprétations des propriétés calculées des composés AlP et $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ ainsi la comparaison de nos résultats avec d'autres travaux, suivies par une conclusion.

Bibliographie (introduction générale)

- [1] H. Ohno, *Science* 281, 951–956 (1998)
- [2] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294, 1488–1495 (2001)
- [3] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323–410 (2004)
- [4] B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki, D. Bensaid, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 32, 166–171 (2015)
- [5] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, *J. Supercond. Nov. Magn.* 27, 293–300 (2014)
- [6] M. Kaminska, A. Twardowski, D. Wasik, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 19, 828 (2008)
- [7] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485–L487 (2001)
- [8] S.Y. Wu, H.X. Liu, L. Gu, R.K. Singh, L. Budd, M. van Schilfgaarde, M.R. McCartney, D.J. Smith, N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047–3049 (2003)
- [9] I. Ahmad, B. Amin, *Comput. Mater. Sci.* 68, 55–60 (2013)
- [10] H. Zaari, M. Boujnah, H. Labrim, B. Khalil, A. Benyoussef, A. El Kenz, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 2961–2967 (2013)
- [11] M. Haneef, S. Arif, J. Akbar, A. Abdul-Malik, *J. Electron. Mater.* 43, 3169–3176 (2014)
- [12] P. Liang, Y. Liu, X.H. Hu, L. Wang, Q. Dong, X. Jing, *J. Magn. Magn. Mater.* 355, 295–299 (2014)
- [13] F.J. Owens, *J. Phys. Chem. Solids* 66, 793–796 (2005)
- [14] X.Y. Cui, D. Fernandez-Hevia, B. Delley, A.J. Freeman, C. Stampfl, *J. Appl. Phys.* 101, 103917 (2007)
- [15] J. Zhang, X.Z. Li, B. Xu, D.J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 86, 212504 (2005)
- [16] J. Zhang, S.H. Liou, D.J. Sellmyer, *J. Phys.: Condens. Matter.* 17, 3137–3142 (2005)
- [17] A.F. Hebard, R.P. Rairigh, J.G. Kelly, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, S.N.G. Chu, R.G. Wilson, *J. Phys. D* 37, 511–517 (2004)
- [18] R.M. Frazier, G.T. Thaler, J.Y. Leifer, J.K. Hite, B.P. Gila, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 86, 052101 (2005)

- [19] L. Gu, S.Y. Wu, H.X. Liu, R.K. Singh, N. Newman, D.J. Smith, J. Magn. Magn. Mater. 290–291, 1395–1397 (2005)
- [20] S. Pearton, C. Abernathy, M. Overberg, G. Thaler, D. Norton, N. Theodoropoulou, A. Hebard, Y. Park, F. Ren, J. Kim, J. Appl. Phys. 93, 1–13 (2003)
- [21] S.Y. Hwang, T.J. Kim, Y.W. Jung, N.S. Barange, H.G. Park, J.Y. Kim, Y.R. Kang, Y.D. Kim, S.H. Shin, J.D. Song, C.-T. Liang, Y.-C. Chang, J. Alloy. Compd. 587, 361–364 (2014)
- [22] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, J. Phys. Chem. Solids 64, 1447–1452 (2003)
- [23] Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, A.H. Reshak, J. Solid State Chem. 183, 242–249 (2010)
- [24] Y. Zhang, W. Liu, H. Niu, Solid State Commun. 145, 590–593 (2008)
- [25] S. Kervan, N. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 382, 63–70 (2015)
- [26] M. Merabet, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, N. Bettahar, H. Righi, H. Baltache, F. Soyalp, M. Labair, Superlattice. Microstruct. 65, 195–205 (2014)
- [27] Y. Zhang, J. Magn. Magn. Mater. 342, 35–37 (2013)
- [28] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [30] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [31] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [32] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).

Chapitre I

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué :

La dénomination diluée dans les semi-conducteurs ferromagnétiques est apparu au début des années 90 lors de la recherche du développement des semiconducteurs magnétiques dilués DMS par d'incorporation des éléments magnétiques dans les semiconducteurs de type III-V. Egalement, le premier DMS à base de semiconducteur III-V a été fabriqué par l'incorporation du manganèse (Mn) dans une matrice du semiconducteur InAs [1]. Le DMS InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous.

Les DMS sont des semiconducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semiconducteurs aussi proche que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique La terminologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin,...) a évolué au cours du temps. 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 $T_C=173K$ [2]. Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante.

I-3. L'électronique de spin (Spintronique) :

Le développement de la performance de la technologie des dispositifs électroniques ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. Le spin n'été pas exploité 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 pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique appelée électronique de spin ou la spintronique est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [3]. Les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [4]. La plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [5]. Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [6]. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg en Allemagne [7] se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Actuellement, l'électronique de spin recherche de nouveaux matériaux qui sont caractérisés par un certain nombre de défis technologiques afin de réaliser de nouveaux dispositifs. Parmi ces nouveaux matériaux, on cite les semiconducteurs magnétiques dilués qui ont fait l'objet de nombreuses études dans ces dernières années. La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture

des mémoires magnétiques (MRAM: Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

On peut considérer l'interaction magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés et l'autre contenant les électrons localisés des impuretés magnétiques [8]. Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions. Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et les ions magnétiques des impuretés (interactions $sp-d$) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique. Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction $d-d$), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques dans les DMS.

I-4.1. L'interaction d'échange $sp-d$:

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange $s(p)-d$ entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semiconducteurs ferromagnétiques. Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de

valence et de conduction peut s'écrire sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg [9]:

$$H_{ech} = \sum_{R_j} J(R_i - r) S_i s \quad (1.1)$$

Où S_i est le spin des ions des métaux de transition (en position R_i), s est le spin des porteurs délocalisés (*en position r*) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons des ions de métal de transition. 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 de métal de transition (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 (x), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H_{ech} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle s \quad (1.2)$$

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:

$$H_{ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad (1.3)$$

$$H_{ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad (1.4)$$

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-4.2. Double échange :

Jonker et van Santen [10, 11] ont observé, dans les manganites substitués, $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [12], a proposé un mécanisme, appelé de le double échange, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges +3 et +4, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (Figure I-1), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: \text{Mn}^{+3} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+4}$ et $\psi_2: \text{Mn}^{+4} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+3}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes: $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$.

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

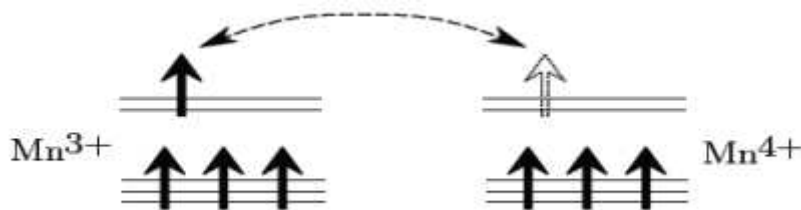


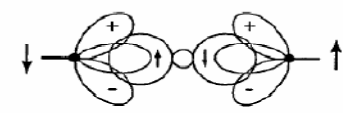
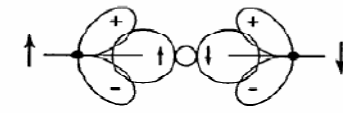
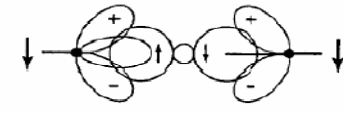
Figure I.1 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} .

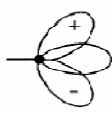
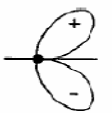
I-4.3. Super échange :

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de LaMnO_3 [13]. Goodenough et al. [14] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau I.1, montre un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau I.1).

Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans le tableau I.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I.1, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible. Nous avons considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans des semiconducteurs zinc blende II-VI dopés avec les métaux de transitions (TM),

les ions TM se substituant aux sites des atomes de type (II), voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales e_g et t_{2g} est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions TM ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration orbitale	Couplage échange	par super-
1		Couplage fort	antiferromagnétique
2		Couplage faible	antiferromagnétique
3		Couplage faible	ferromagnétique

Cation	Description
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion.

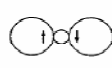
Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Tableau I.1 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

I-4.4. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares, et l'étude détaillée de Yoshida sur les différentes interactions [15]. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure 1.2).

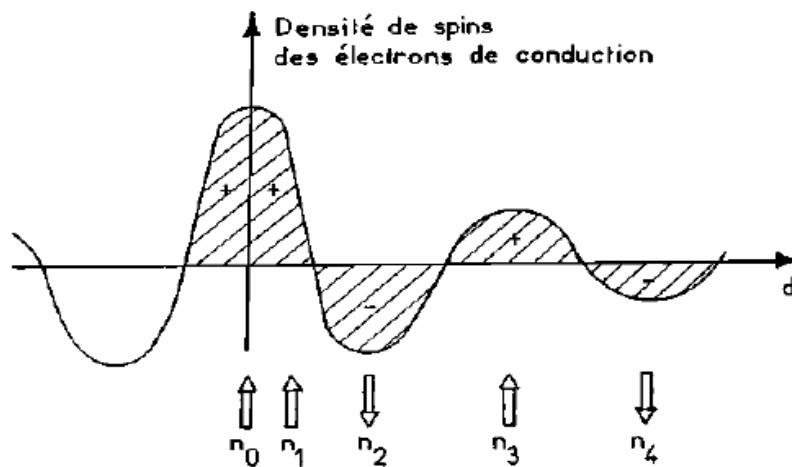


Figure 1.2 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/ antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [16].

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

Le terme « demi-métal » a été introduit dans les années 1980 par de Groot et al. [17]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semiconducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.3). Cette polarisation (P) peut être définie comme suit:

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

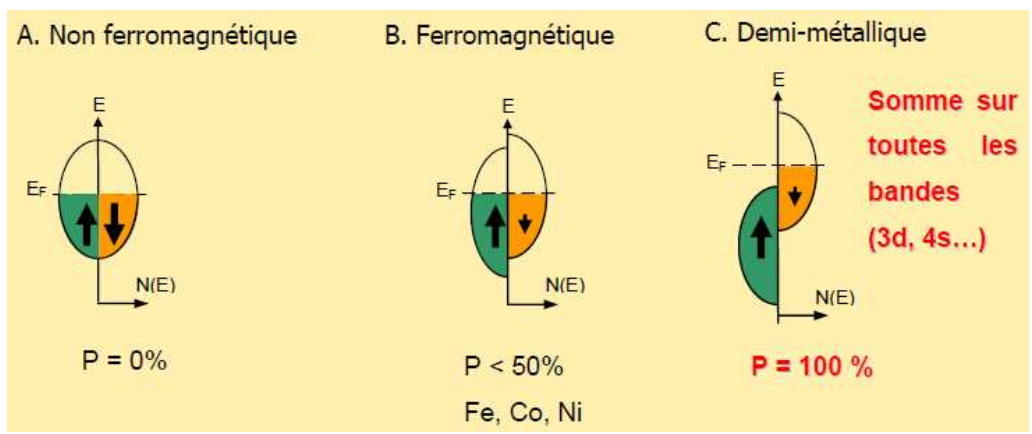


Figure I.3 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin, (A) Un métal non ferromagnétique, (B) Un matériau ferromagnétique, (C) Un matériau demi-métallique.

Bibliographie (Chapitre I)

- [1] T. Dietl, A. Haury, Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. B 55(6), R3347–R3350 (1997)
- [2] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmuller, L.L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63 (17), 1849 (1989)
- [3] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. in 27th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J. Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005)
- [4] Prinz G A, Science 282 (5394), 1660–1663 (1998)
- [5] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, Proceedings of the IEEE 91(5), 661– 680 (2003)
- [6] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472–2475 (1988)
- [7] Berkowitz A E, Mitchell J R, Phys. Rev. Lett. 68 (25), 3745–3748 (1992)
- [8] B. Doumi, thèse de doctorat « physique des matériaux », (2015) <http://rdoc.univ-sba.dz/handle/123456789/239>
- [9] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. J. Phys. 39 (1), 87 (1978)
- [10] G. H. Jonker et J. H. van Santen, Physica 16, 337 (1950)
- [11] J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica 16, 599 (1950)
- [12] C. Zener, Phys. Rev. 83, 299 (1951)
- [13] G. H. Jonker et J. H. van Santen. Physica 16, 337 (1950)
- [14] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot et N. Menyuk. Phys.Rev, 124, 373 (1961)
- [15] M. A. Rudermann and C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954); T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956); K. Yoshida, Phys. Rev. 106 (1958)
- [16] K. Sato, H. Katayama – Yoshida, Physica E 10 , 251(2001)
- [17] 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:

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

II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

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

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

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

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

II-1.3. Approximation de Hartree :

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

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

II-1.4. Approximation de Hartree-Fock

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

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

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

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

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

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

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

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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 :

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

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots(II.29)$$

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.

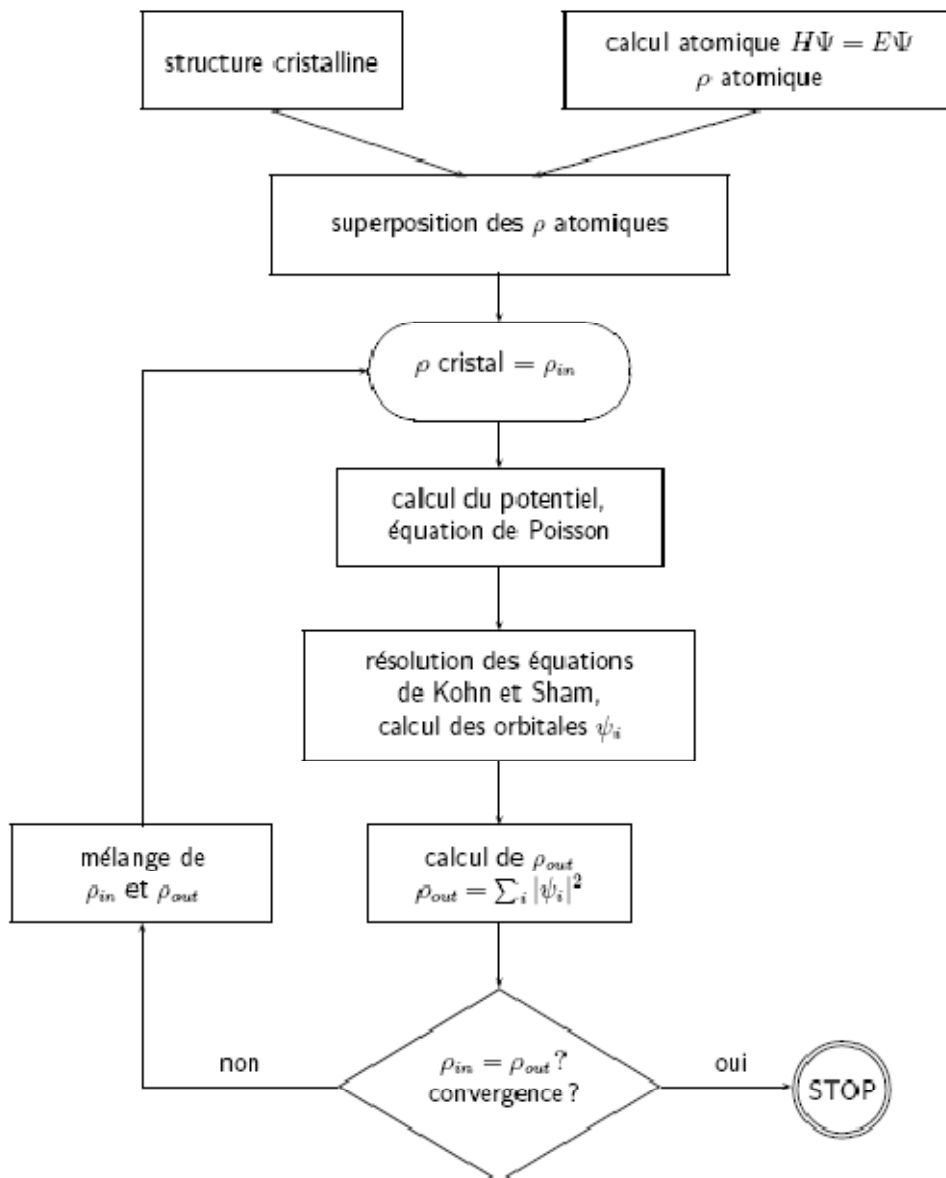


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

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).

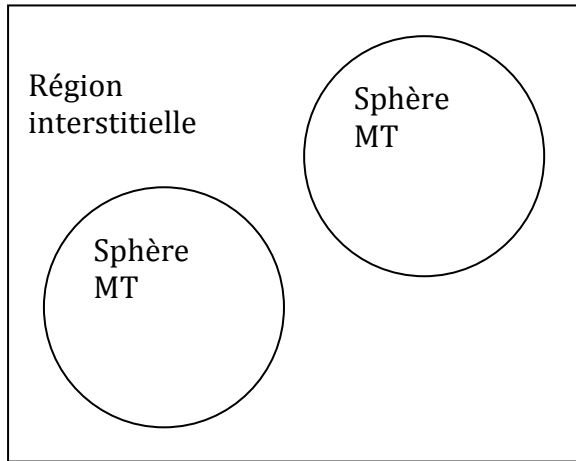


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

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-1. Méthodes et détails des calculs :

Les méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur phosphure d'aluminium (AlP) dopé par l'atome de manganèse (Mn) à la concentration de 25 %. Nous avons employé dans notre étude la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2] implémentée dans le code de WIEN2k [3], où les équations de Kohn-Sham [4] sont résolues par l'approche variationnelle, et par l'utilisation de l'idée de l'approximation dite Muffin-tin (MT) [5]. Cette méthode consiste à diviser la maille unitaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de Muffin-tin, centrées sur les différents sites atomiques, et la région interstitielle [6]. 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 de 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 [7]. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul.

A l'aide du code WIEN2k, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques du composé AlP dopé par l'atome de manganèse tel que le $Al_{1-x}Mn_xP$ à la concentration $x = 0.25$. L'approximation du gradient généralisé 2006 de Wu et Cohen (GGA-WC) [8] a été utilisée pour optimiser les paramètres structuraux ainsi que pour déterminer les structures électroniques et 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 $R_{MT} k_{max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [9]. Les configurations électroniques des éléments appartenant à la constitution de notre composé sont le manganèse (^{25}Mn): $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, l'aluminium (^{13}Al): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ et le phosphore (^{15}P): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.

Nous avons choisi les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes Mn, Al et P à condition que les sphères ne se chevauchent pas. L'intégration a été effectuée sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin, où le maillage de Monkhorst et Pack [10, 11] de $(4 \times 4 \times 4)$ a été utilisé pour AlP et $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$. Les paramètres structuraux sont optimisés par la convergence de chaque calcul self-consistant, dont le procédé d'itération est répété 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 ont été obtenus par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [12] donnée par :

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

La constante du paramètre de maille (a) est calculée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compressibilité B est déterminé par l'expression suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par cette relation :

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

III-2. Propriétés structurales :

III-2.1. Description des structures :

Le semiconducteur binaire AlP possède une structure cubique zinc-blende (B3) avec le groupe d'espace de $(F\bar{4}3m)$ N° 225 (Figure III.1), où l'atome de Al est situé à $(0, 0, 0)$ et l'atome P à la position $(0.25, 0.25, 0.25)$ [13]. La maille conventionnelle de AlP contient quatre atomes de Al et quatre atomes de P. On construit la supermaille Al_3MnP_4 de huit atomes par substitution du cation d'aluminium (Al) situé la position $(0, 0, 0)$ par l'élément de manganèse (Mn). On obtient la supermaille $(1 \times 1 \times 1)$ de $Al_{0.75}Mn_{0.25}P$ de 8 atomes avec la concentration $x = 0.25$ de structure cubique avec le groupe d'espace de $(P\bar{4}3m)$ N° 215 (Voir la figure III.2).

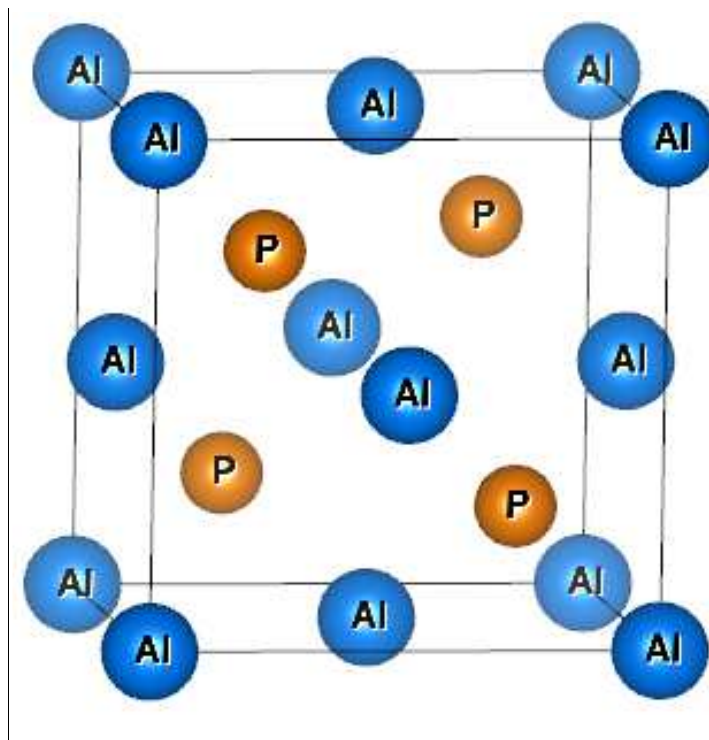


Figure III.1 : Structure cristalline zinc blende (B3) de AlP

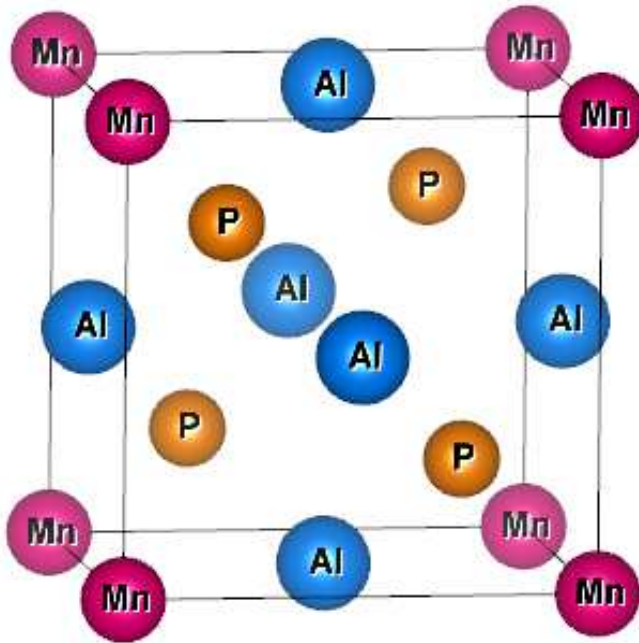


Figure III.2 : Structure cristalline de la supermaille de 8 atomes du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

III-2.2. Paramètres structuraux :

Les figures III.3 et III.4 montrent les variations de l'énergie totale en fonction du volume des composés AlP et $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$, respectivement. Les graphes de ces figures sont ajustés par l'équation de Murnaghan [12] afin de déterminer les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilité (B) et ses premières dérivées (B'). Nos résultats avec d'autres calculs théoriques [13, 14] et expérimentaux [15, 16] sont représentés dans le tableau III-1 à des fins de comparaison.

Les paramètres a , B et B' du semiconducteur AlP sont en bon accord avec les données expérimentales [15, 16] et aussi que avec les calculs théoriques [13, 14] avec la même approximation GGA-WC. Nous remarquons que le paramètre de réseau du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ est inférieur à celui de AlP, cette diminution est due à la différence entre les rayons ioniques des atomes

de Mn et Al, donc le module de compressibilité du matériau dopé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ est supérieur à celui de AlP. Par conséquent, le composé dopé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ devient dur par rapport au semiconducteur binaire AlP.

Table III - 1 : Paramètres d'équilibre a , B et B' des matériaux AlP et $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
AlP	5.475	86.66	4.14	GGA-WC
$\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$	5.386	92.17	4.32	GGA-WC
Autres calculs				
AlP	5.474 [13]	87.03 [13]	4.33 [13]	GGA-WC
	5.474 [14]	87.03 [14]	4.23 [14]	GGA-WC
	5.463 [15]	86.00 [16]		Expérimentale
$\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$	5.384 [14]	92.56 [14]	4.02 [14]	GGA-WC

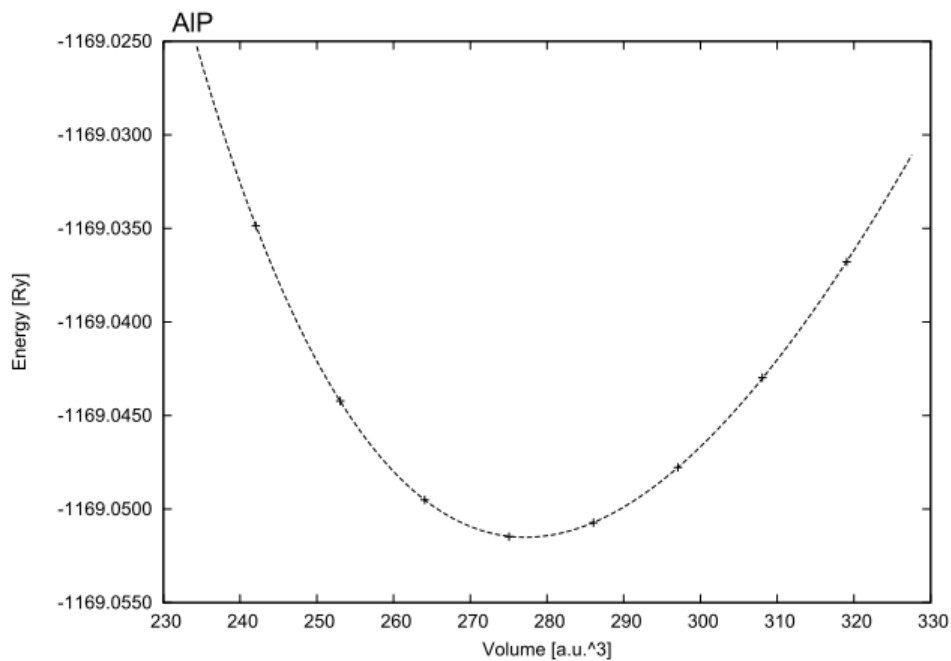


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale de AlP en fonction du volume.

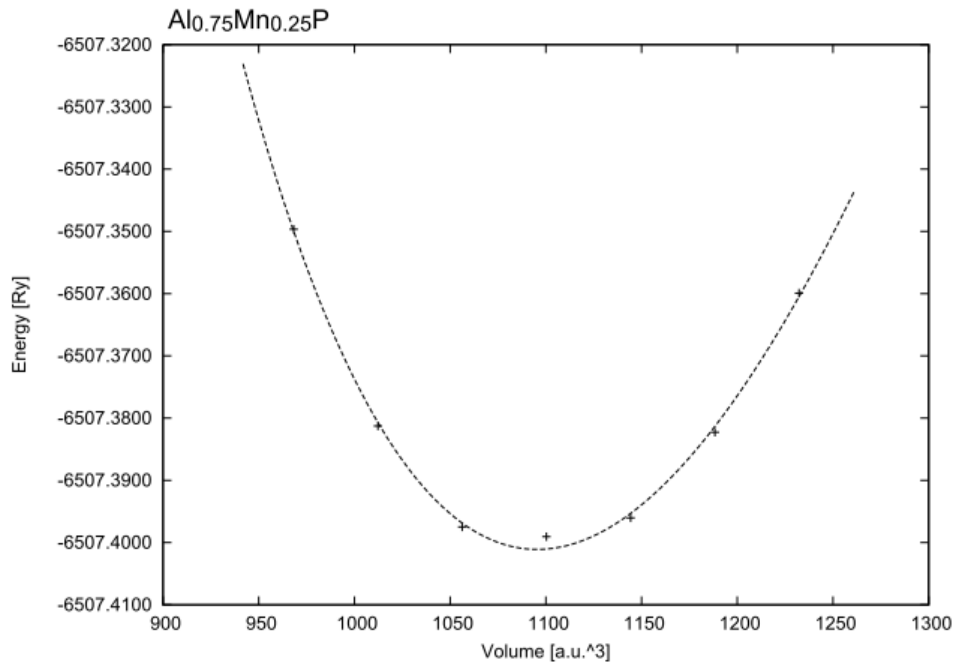


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale de Al_{0.75}Mn_{0.25}P en fonction du volume.

III-3. Propriétés électroniques des composés AlP et Al_{0.75}Mn_{0.25}P :

III-3.1. Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) en spin polarisé de Al_{0.75}Mn_{0.25}P sont montrés par la figure III.5. Quand l'atome de Al est remplacé par le manganèse (Mn), les états 3d de (Mn) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques à cause de l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par les ions de phosphore (P). Ces états se divisent en deux groupes séparés; un triplet des états de haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques [13, 17]. On remarque de la figure III.5 que les états t_{2g} sont localisés au-dessus des états e_g car l'atome de manganèse (Mn) est situé dans un environnement tétraédrique.

La figure III.5 montre que les spins majoritaires sont de nature métallique à cause de l'hybridation entre les états 3d de (Mn) et p de (P) qui domine le niveau de Fermi, tandis que les spins minoritaires révèlent un gap. Par conséquent, le matériau $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Le magnétisme dans les DMS est expliqué par l'interaction ferromagnétique de double d'échange lorsque les états anti-liants sont partiellement remplis par les électrons [18, 19]. Dans notre cas du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$, le magnétisme est induit par l'hybridation caractéristique entre les états partiellement remplis 3d de (Mn) et les états p de (P) qui stabilise l'état fondamental ferromagnétique associé avec le mécanisme de double échange [20].

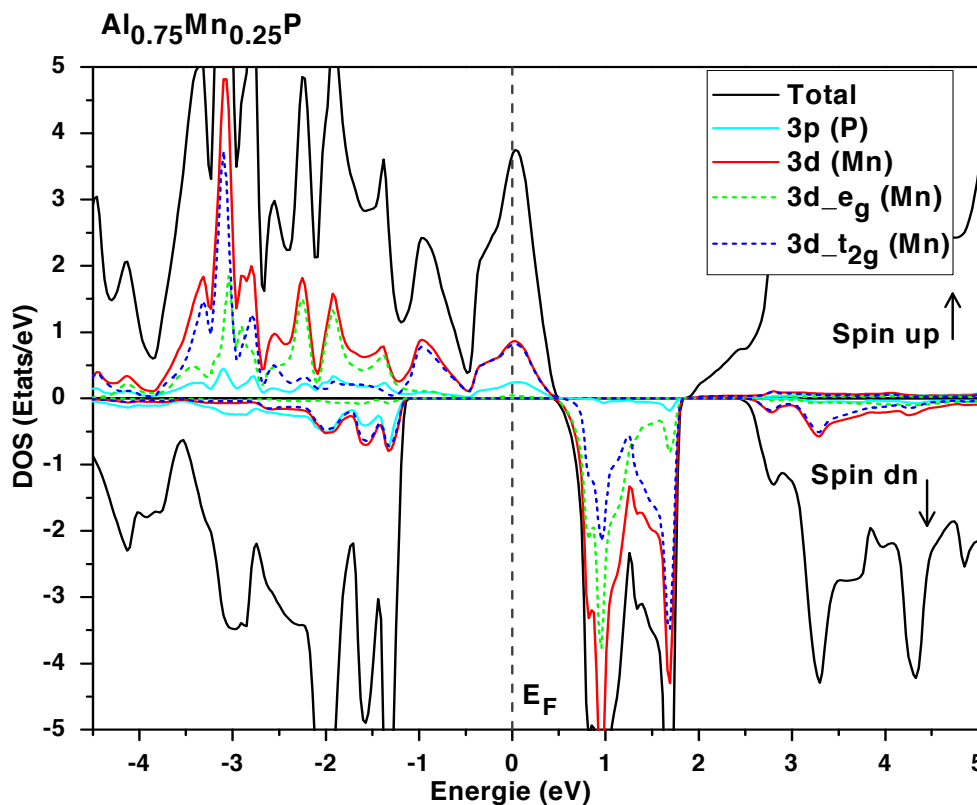


Figure III.5 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

III-4.2. Structures de bandes :

Les structures de bandes d'un composé solide décrivent les énergies des états électroniques en fonction du vecteur d'onde dans les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Les structures de bandes en spin polarisé des composés AlP et $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$, sont données respectivement par les figures III.6 et III.7, respectivement.

Nous remarquons que les spins majoritaires et minoritaires du composé AlP (figure III.6) sont symétriques de nature semiconducteur avec un gap indirect ($E^{\Gamma X}$) égal à 1.451 eV, qui est situé entre les points de haut symétrie Γ et X. Par contre, la figure III.7 de $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ montre que les spins majoritaires et minoritaires sont de nature métallique et semiconductrice, respectivement. Par conséquent, le $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin égale à 100 %, et il peut être prédit comme un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.

Les résultats des gaps demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires du matériau $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ sont donnés dans le tableau III.2 avec d'autres données expérimentales [21] et calculs théoriques [14, 22] trouvés par les l'approche GGA-WC [8] et l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [23] plus le modèle de Dudarev et al. [24] de correction de l'interaction coulombienne (U) (GGA+U). Le gap demi-métallique (G_{DM}) 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) [25, 26]. Le composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ révèle un gap demi-métallique ferromagnétique direct égal à 1.631 eV, il est situé au point de haute symétrie

Γ entre le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction. Le gap demi-métallique égal à 0.428 eV, il est situé entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction. Nos calculs des gaps G_{DMF} et G_{DM} sont en bon accord avec les calculs théoriques [14].

Tableau III.2 :

Les calculs des énergies du gap indirect ($E^{\Gamma X}$) de AlP, le gap demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et le gap demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires de $Al_{0.75}Mn_{0.25}P$.

Composé	$E^{\Gamma X}$ (eV)	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	Méthode
AlP	1.451			GGA-WC
$Al_{0.75}Mn_{0.25}P$		1.631	0.428	GGA-WC
Autres calculs				
AlP	1.597 [22]			GGA+U
	2.450 [21]			Expérimentale
$Al_{0.75}Mn_{0.25}P$		1.629 [14]	0.427 [14]	GGA-WC

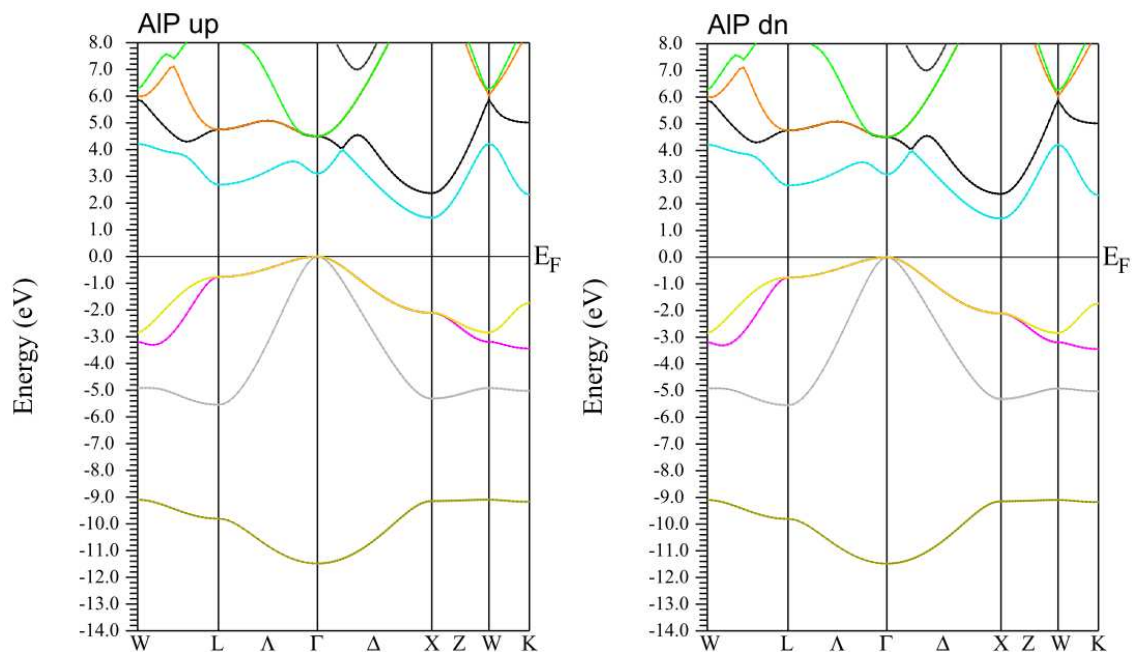


Figure III.6 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de AIP.

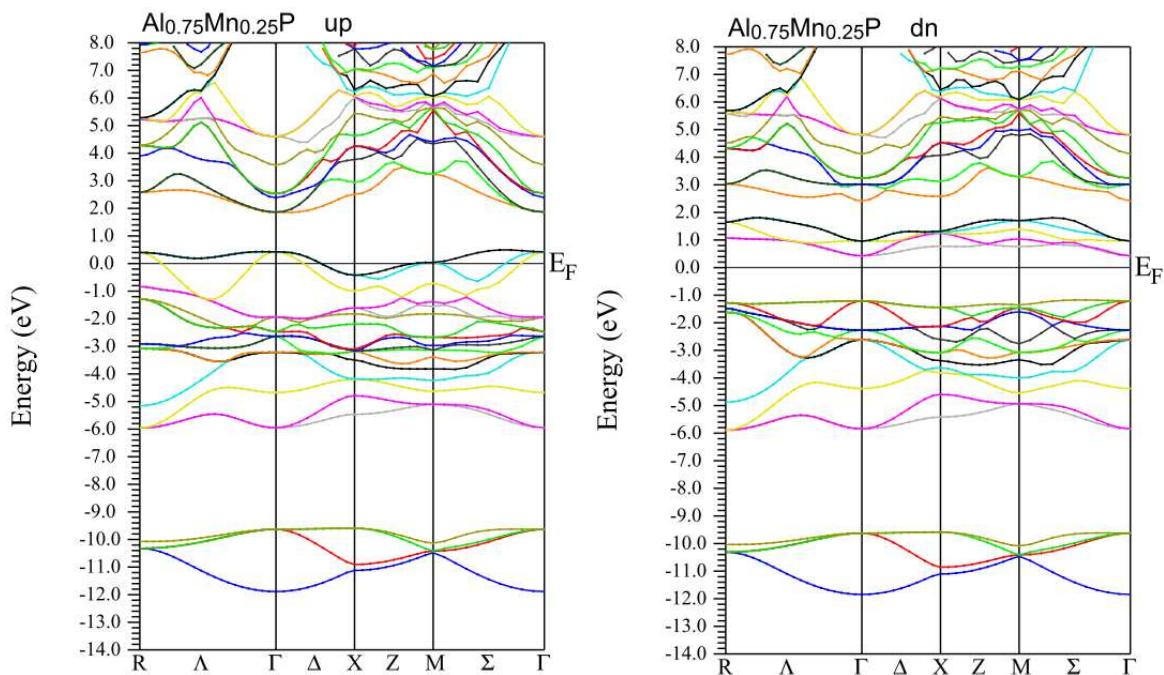


Figure III.7 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

III-5. Moments magnétiques du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$:

Le tableau III.3 représente nos résultats des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des atomes Mn, Al et P dans $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$. L'atome de manganèse est substitué au site cationique de Al dans le matériau $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$, elle contribue trois électrons aux états p de (P) de la bande de valence, donc les états 3d de (Mn) devient partiellement remplis par quatre électron. Ces électrons génèrent un moment magnétique total égal à $4 \mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr), cela confirme le comportement demi-métallique notre composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

La contribution principale du moment magnétique total est due au moment magnétique partiel de manganèse (Mn), et à cause de l'interaction d'échange p-d des petites contributions sont induites sur les autres sites Al, P et interstitiel. Les moments magnétiques locaux des atomes Mn et Al sont positifs, tandis que le moment magnétique de l'atome P est négatif. Par conséquent, l'interaction entre Mn et Al est ferromagnétique, mais elle est antiferromagnétique entre les atomes (Mn, Al) et l'atome de P. Ces prédictions confirment le comportement magnétique du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

Tableau III.3 :

Moments magnétiques total et locales (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels pour $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$.

Composé	Total (μ_B)	Mn (μ_B)	Al (μ_B)	P (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$	4	3.528	0.045	-0.031	0.461
Autres calculs [14]					
$\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$	4	3.510	0.096	-0.102	0.505

Bibliographie (Chapitre III)

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003)
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965)
- [5] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000)
- [6] Karlheinz Schwarz, J. Solid State Chem. 176, 319–328, (2003)
- [7] S. Gao, Comput. Phys. Commun. 153, 190–198 (2003)
- [8] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [9] D. J. Singh, Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [10] H. J Monkhorst and J.D pack, Phys. Rev. B13, 5188 (1976)
- [11] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [12] F. D Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 ; 5390 (1944)
- [13] B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki, D. Bensaid, Sci. Semicond. Process. 32, 166 (2015)
- [14] M. Boutaleb, B. Doumi, A. Sayede, A. Tadjer, A. Mokaddem, J. Supercond. Nov. Magn. 28, 143–150 (2015)
- [15] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005)
- [16] S.Q. Wang, H.Q. Ye, Phys. Rev. B 66, 235111 (2002)

- [17] X.Y. Cui, B. Delley, A.J. Freeman, C. Stampfl, Phys. Rev. Lett. 97, 016402 (2006)
- [18] K. Sato, P. H. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c) 0. 7, 2855 (2003).
- [19] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).
- [20] H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998).
- [21] M.R. Lorenz, R. Chicotka, G.D. Pettit, P.J. Dean, Solid State Commun. 8, 693–697 (1970)
- [22] Y. Chen, Y. Xing, A. Jiang, C. Zhou, S. Lu, J. Magn. Magn. Mater. 457, 13–16 (2018)
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [24] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 57, 1505–1509 (1998)
- [25] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. 133, 301 (2005).
- [26] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)

Conclusion

Conclusion :

Dans cette étude, nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur d'aluminium de phosphure AlP dans la structure zinc blende dopé par le manganèse (Mn) tel que le composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ à la concentration $x = 0.25$. Nous avons déterminé les propriétés précitées par l'utilisation des calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC).

Nos résultats des paramètres structuraux, des propriétés électroniques et moments magnétiques sont en bon accord avec les récents calculs théoriques. Les structures électroniques du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ révèlent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 %.

L'interaction d'échange p-d entre les états 3d de Mn et p de P déduit le moment magnétique de l'ion de Mn moins de $4 \mu_B$ et des petites contributions sont induites sur les autres sites Al, P et interstitiel. Les comportements magnétique et demi-métallique de notre matériau sont confirmés par le nombre entier du moment magnétique total de $4 \mu_B$. Par conséquent, nous pouvons considérer que le matériau $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ comme un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.