

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

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



THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Spectroscopie moléculaire

Par

M. BERRIAH Khelifa

Sur le thème

**Investigation des propriétés électroniques et magnétiques
des semiconducteurs magnétiques dilués
des composés à base de BaTe**

Soutenu le xx/06/2018 devant le jury composé de

M. LASRI	Boumediène	Professeur	(Université de Saida)	Président
M. DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Rapporteur
M. ELKEURTI	Mohammed	Professeur	(Université de Saida)	Co-encadreur
M. AMARA	Kadda	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Examineur
M. BELFADAL	Abdelkader	Professeur	(Université de Mascara)	Examineur
M. BENSALD	Djillali	Maître de conférences A	(C.U. Aïn Témouchent)	Examineur

Année Universitaire 2017-2018

Dédicaces

A Mes Chères Parents

A Mes Frères et Sœurs

A toute Ma Famille

Je dédis ce modeste travail

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'universitaire Docteur Tahar Moulay de Saïda (Algérie).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à monsieur Doumi Bendouma directeur de ma thèse, maître de conférences à l'université de Saïda et monsieur Elkeurti Mohammed co-directeur de ma thèse, professeur à l'université de Saïda, pour ses patiences et orientations. Je les remercie pour ses esprits scientifiques et ses disponibilités à tout moment qu'ils m'ont guidé vers le bon chemin pour réalisé ce travail de thèse.

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 Lasri Boumediène 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 Belfadal Abdelkader professeur à l'université de Mascara, monsieur Amara Kadda et monsieur Boudali Abdelkader, maîtres de conférences à l'université de Saïda, et monsieur Bensaid Djillali maître de conférences au centre universitaire de Aïn Témouchent, qui mon fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ma thèse de doctorat.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I	
(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS)	07
I-1 L'électronique de spin (Spintronique).....	08
I-2 Définition des semiconducteurs magnétiques dilués	10
I-3 L'interactions d'échange dans les DMS	10
I-3.1 L'interaction d'échange s, p-d	11
I-3.1.1 L'interaction d'échange s-d	11
I-3.1.2 L'interaction d'échange p-d	12
I-3.2 L'interaction d'échange d-d	13
I-3.2.1 Le super-échange	14
I-3.2.2 Le double échange	15
I-3.2.3 Le couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)	16
I-4 Les types de semiconducteurs magnétiques	17
I-5 Les DMS à base de semiconducteurs III-V	17
I-6 Les DMS à base de semiconducteurs II-VI	18
I-7 Les DMS demi-métalliques	19
Bibliographie	21

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité -Density Functional Theory- (DFT)	23
II -1 Méthode de calcul de l'énergie totale	24
II-1.1 Approximation adiabatique	24
II-1.2 La théorie de Hartree	26
II-1.3 La théorie de Hartree-Fock	27
II-2 La théorie fonctionnelle de la densité –DFT-.....	28
II-2.1 Introduction	28
II-2.2 Modèle de Thomas-Fermi	30
II-2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
II-2.4 Les équations auto-cohérentes de Kohn-Sham	34
II-2.5 L'approximation de densité locale (LDA) densité locale en spin polarisé (LSDA)	38
II-2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)	39
II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	41
II-3.1 Le théorème de Bloch	41
II-3.2 L'énergie de coupure	42
II-3.3 Les points k et la zone de Brillouin	42
II-3.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	43
II.3.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	45
II.3.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet FP-LAPW	49
Bibliographie.....	54

CHAPITRE III

(Résultats et interprétations)	57
III-1 Détails des calculs	58
III-2 Propriétés structurales	60
III-2.1 Présentation des structures BaTe et Ba _{1-x} Cr _x Te	60
III-2.2 Paramètres structuraux	62
III-3 Propriétés électroniques et performance demi-métallique des matériaux BaTe et Ba _{1-x} Cr _x Te	63
III-3.1 Structures de bandes	63
III-3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S)	70
III-4 Moments magnétiques des composés Ba _{1-x} Cr _x Te	75
Bibliographie	77
Conclusion	79
Publication.....	81

Liste des Abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
RKKY	Couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
LSDA	Approximation de densité locale en spin polarisé
GGA	Approximation de gradient généralisée
APW	Méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
LMTO	Méthode des orbitales de Muffin-tin linéarisées
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
GGA-WC	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
TB-mBJ	Potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha
DOS	Densité d'états électroniques
DM	Demi-métallique
DMF	Demi-métallique ferromagnétique

Liste des Figures

Figure I.1	À gauche: Schéma des structures de bandes des structures zinc-blende et wurtzite près du centre de la zone de Brillouin. À droite: Positions approximatives des niveaux de métaux de transition par rapport aux bords des bandes de conduction et de valence des DMS	11
Figure I.2	Diagramme schématique de l'hybridation p-d dans le composé CdMnTe d'après Wei et Zunger	12
Figure I.3	Interaction du super-échange	14
Figure I.4	Schéma de transfert de charge lors du double échange via l'orbitale 2p de l'oxygène	15
Figure I.5	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY	16
Figure I.6	Les trois types de semiconducteurs	17
Figure I.7	Courbe schématique de la DOS pour un matériau demi-métallique ferromagnétique	20
Figure II.1	Un indicateur de l'utilisation croissante de DFT est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données <i>Inspec</i> comparé avec une recherche similaire pour les mots-clés Hartree et Fock.	28
Figure II.2	Division du cristal d'un solide dans la méthode APW	44
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux BaTe et Ba _{1-x} Cr _x Te. (a) BaTe (b) Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te (c) Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te (d) Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te	60
Figure III.2	Structure cristalline des matériaux BaTe et Ba _{1-x} Cr _x Te (a) BaTe (b) Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te (c) Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te (d) Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te	61

Figure III.3	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de BaTe avec GGA-WC	66
Figure III.4	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te avec GGA-WC ...	67
Figure III.5	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te avec GGA-WC...	67
Figure III.6	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te avec GGA-WC ..	68
Figure III.7	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de BaTe avec TB-mBJ	68
Figure III.8	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te avec TB-mBJ..	69
Figure III.9	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te avec TB-mBJ...	69
Figure III.10	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te avec TB-mBJ..	70
Figure III.11	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te	72
Figure III.12	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te	73
Figure III.13	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te	74

Liste des Tableaux

Tableau III -1	Les paramètres structuraux calculés tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de BaTe et Ba _{1-x} Cr _x Te aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 de Cr	63
Tableau III -2	Les calculs du gap indirect de BaTe et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires de Ba _{1-x} Cr _x Te aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) de Cr	65
Tableau III -3	Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bhor μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux Ba _{1-x} Cr _x Te aux concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) des atomes de Cr	75

Introduction générale

Introduction générale :

Ces dernières années, un nouveau domaine de l'électronique appelé l'électronique de spin ou la spintronique qui se développe rapidement [1-3]. Il utilise le spin de l'électron comme un autre degré de liberté pour le traitement de l'information, ce qui constitue un moyen prometteur de relever les défis de stockage d'informations [2, 4]. Les dispositifs spintroniques présentent plusieurs avantages par rapport à l'électronique conventionnelle, tels que une vitesse plus élevée et une puissance plus faible, car ils sont basés sur la direction de spin et le couplage de spin [5]. En particulier, les semiconducteurs de type III-V et II-VI dopés aux métaux de transition ont émergé un nouveau type de composés appelés semiconducteurs magnétiques dilués (Dilute Magnetic Semiconductors) (DMS). Ces matériaux sont les principaux candidats pour le progrès des applications spintroniques, car ils montrent la stabilité de l'état ferromagnétique à des températures plus élevées par rapport à la température ambiante [6, 7] et en raison de leur comportement demi-métallique ferromagnétique [8-10].

Le tellure de baryum (BaTe) est l'un des matériaux de chalcogénures de baryum BaX ($X = S, Se$ et Te). Ces composés appartiennent au groupe des chalcogénures alcalino-terreux, qui possèdent de grands gaps isolants avec des systèmes ioniques fermés [11]. Les composés BaX ont attiré une attention croissante en raison de leurs applications potentielles dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser [12-14], les dispositifs luminescents et magnéto-optiques [15-18].

Le BaTe a été largement étudié en raison de leurs propriétés structurales et électroniques intéressantes [14]. K. Syassen et al. [19] ont trouvé que les spectres optiques et d'absorption de BaTe apparaissent dans la gamme de pression de 0 à 400 kbar à la température de 300 K. En outre, Z. Feng et al.

[14] ont étudié l'effet du couplage spin-orbite sur les propriétés optiques de BaTe telles que la réflectivité, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. Le BaTe présente un gap indirect situé entre les points de symétrie Γ et X, et il montre une réduction d'environ 0,27 eV dans sa bande interdite par l'application du couplage spin-orbite [20].

Récemment, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés sur les propriétés demi-métalliques et magnétiques des DMS à base de semiconducteurs de type II-VI tels que les études du ferromagnétisme à la température ambiante dans le demi-métallique le ZnS dopé au Ni [21], le ferromagnétisme demi-métallique des couches minces ZnS dopé au Fe [22], le demi-métallique ferromagnétisme de CdSe dopé au Co et Fe [23], le demi-métallique ferromagnétisme dans le ZnS dopé au V [24], les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques de BaS dopé par V [25] et de SrO dopé par V [26].

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement ferromagnétique demi-métallique et les structures électroniques améliorées de BaTe dopé au Cr pour explorer le caractère ferromagnétique dans les applications de l'électronique de spin. A notre connaissance, il n'y a pas d'études expérimentales et théoriques sur le BaTe dopé avec l'élément de chrome (Cr). Dans nos calculs, nous avons utilisé le code WIEN2K [27] basé sur les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) (DFT) [28, 29], où le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisée de Wu-Cohen (GGA-WC) [30] et l'approche de Becke-Johnson (TB-mBJ) modifiée par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de densité locale [31, 33].

Cette thèse de doctorat contient trois chapitres. Dans le premier, nous présentons les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ainsi l'origine

du magnétisme et les différentes interactions d'échange induites par les porteurs de charges dans ces matériaux. Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation de différents niveaux d'approximation de l'énergie totale d'un système électroniques en interaction nécessaires pour la reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [28, 29].

Dans le troisième chapitre, nous présentons les détails de nos calculs ainsi que nos résultats trouvés sur le matériau BaTe dopé par le chrome (Cr) tels que les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la DFT, la méthode FP-LAPW et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [30] implémenté dans le code WIEN2K [27] pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . D'autre part, nous avons utilisé le potentiel d'échange de Becke-Johnson (TB-mBJ) modifié de Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de densité locale [31, 33] pour améliorer les structures électroniques et trouver les gaps parfaits de nos composés. L'objectif principal de notre travail est d'investiguer l'effet de substitution des impuretés magnétiques de chrome (Cr) à différentes concentrations sur le comportement demi-métalliques et ferromagnétique des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$, afin de prédire leurs utilisations dans le domaine de l'électronique de spin. Enfin, nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

Bibliographie (introduction générale)

- [1] Matsukura, F., Tokura, Y., Ohno, H.: *Nat. Nanotechnol.* 10, 209–220 (2015)
- [2] Nie, T., Tang, J., Wang, K.L.: *J. Cryst. Growth.* 425, 279–282 (2015)
- [3] Tang, J., Nie, T., Wang, K.L.: *ECS Transactions* 64 (6), 613–623 (2014)
- [4] Wang, K.L., Zhao, Z., Khitun, A.: *Thin Solid Films* 517, 184–190 (2008)
- [5] Yu, Y.B., Thompson, S.M.: *Spintonic materials and technology.* (eds.) Taylor & Francis, Boca Raton (2007)
- [6] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485–L487 (2001).
- [7] 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 (2003)
- [8] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 515 (2013)
- [9] Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015)
- [10] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: *J. Comput. Electron.* 16, 542–547 (2017)
- [11] Bhardwaj, P., Singh, S.: *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (5), 1391–1422 (2012)
- [12] Heng, K.L., Chua, S.J., Wu, P.: *Chem. Mater.* 12, 1648–1653 (2000)
- [13] Tuncel, E., Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O.: *J. Phys. Chem. Solids* 70, 371–378 (2009)
- [14] Feng, Z., Hu, H., Lv, Z., Cui, S.: *Cent. Eur. J. Phys.* 8 (5), 782–788 (2010)
- [15] Partin, D.L., Thrush, C.M., Clemens, B.M.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 686–689 (1987)
- [16] Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L.: *Phys. Rev. B* 35, 874 (1987)
- [17] Pandey, R., Sivaraman, S.: *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1), 211–225 (1991)
- [18] Lin, G. Q., Gong, H., Wu, P.: *Phys. Rev. B* 71, 085203 (2005)
- [19] Syassen, K., Christensen, N. E., Winzen, H.: *Phys. Rev. B* 35, 4052 (1987)
- [20] Pourghazi, A., Dadsetani, M.: *Physica B* 370, 35–45 (2005)

- [21] Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S.: Mater. Chem. Phys. 160, 440-446 (2015)
- [22] Akhtar, M.S., Malik, M.A., Alghamdi, Y.G., Ahmad, K.S., Riaz, S., Naseem, S.: Mat. Sci. Semicon. Proc. 39, 283-291 (2015)
- [23] Tian, J. H., Song, T., Sun, X.W., Wang, T., Jiang, G.: Supercond. Nov. Magn. 30, 521-528 (2017)
- [24] Rabbani, S.F., Banu, I.B.S.: J. Alloy. Compd. 695, 3131-3138 (2017)
- [25] Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: J. Supercond. Nov. Magn. 30, 917-923 (2017)
- [26] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: J. Electron. Mater. 47, 449-456 (2018)
- [27] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- [28] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864-871 (1964)
- [29] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133-1138 (1965)
- [30] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [31] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [32] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)

Chapitre I

Semiconducteurs magnétiques dilués

I-1 L'électronique de spin « La spintronique » :

L'électronique de spin ou la spintronique est un nouveau domaine d'électronique, qui a été développé rapidement comme les nouvelles branches concurrentes de l'électronique telles que l'électronique moléculaire, la bioélectronique et l'électronique des polymères. L'objectif principal de la spintronique est d'acquérir des connaissances sur les phénomènes dépendants du spin afin de les exploiter pour de nouvelles fonctionnalités des dispositifs de la technologie de l'information. L'avantage prévu de la spintronique découle du fait que les champs magnétiques présents dans le monde ambiant sont significativement plus faibles que les champs électriques. Pour cette raison, les mémoires magnétiques sont non volatiles, tandis que les mémoires basées sur la charge électrique accumulée (Dynamic Random Access Memory -DRAM) nécessitent un rafraîchissement fréquent [1].

Actuellement, on peut spécifier un ensemble de problèmes à résoudre par l'électronique de spin. L'un d'entre eux est une construction de micro capteurs efficaces du champ magnétique, qui remplacerait les dispositifs utilisant des bobines magnétiques. Il est évident que l'augmentation de la résolution spatiale nécessite une réduction de la taille du capteur. Dans le cas de la bobine, cependant, cela s'accompagne d'une diminution de la sensibilité. Des travaux de recherche menés sur ce concept ont abouti au développement du dispositif approprié. Cependant, les capteurs de nouvelle génération exploitent un effet de magnétorésistance géante (GMR) de multicouches métaux alternés ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique [2].

Le GMR résulte de l'augmentation de la conductivité électrique en présence d'un champ magnétique qui aligne les directions des magnétisations des spins dans les couches voisines. La recherche la plus récente sur les capteurs de champ se concentre sur le tunneling électronique qui dépendant des spins entre des

couches ferromagnétiques à travers un isolateur, typiquement de l'oxyde d'aluminium mince. On s'attend à ce que l'effet tunnel entraîne une augmentation significative de la magnéto-résistance [3-5]. Une question secondaire concerne l'effet de Coulomb qui joue un rôle important quand la jonction tunnel devient petite [5], on peut s'attendre à ce que les paramètres des capteurs à magnéto-résistance tunnel (TMR) les rendent adaptés pour résoudre ce problème [6]. Également la fabrication des transistors de spin consiste en deux métaux ferromagnétiques séparés par un conducteur non magnétique, cependant, si les porteurs de polarisation de spin injectés dans la couche non magnétique conservent l'orientation de spin, la résistance du dispositif dépendra des directions relatives de l'aimantation dans les deux couches ferromagnétiques. ce transistor est caractérisé par une faible consommation électrique et de temps de commutation rapide, à condition que l'injection de spin soit efficace et qu'aucun mécanisme de relaxation de spin n'existe [7, 8].

Le plus grand défi pour la spintronique peut-être le développement du calcul quantique et de la communication, l'importance particulière du degré de liberté de spin dans ce contexte provient du fait qu'il peut préserver la cohérence de spin pendant une durée beaucoup plus longue [9]. Ainsi, les dispositifs quantiques de spin [9, 10], peuvent changer non seulement les principes de fonctionnement des appareils, mais aussi la base de l'architecture informatique. Certains chercheurs suggèrent que le meilleur candidat pour transporter l'information quantique serait les spins nucléaires dans certains matériaux, où le temps de cohérence de spin atteint plusieurs heures [12]. Cependant, il a également été montré expérimentalement que la durée de vie de la polarisation de spin dans les semiconducteurs dopés atteindre un temps plus aux autres composés [13]. Par conséquent, ces matériaux peuvent être considérés comme candidats potentiels pour les applications de la spintronique.

I-2 Définition des semiconducteurs magnétiques dilués :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui combinent les propriétés magnétique et semiconductrice [14]. Dans la littérature ancienne, ces DMS étaient souvent appelés semiconducteurs semi-magnétiques, car ils sont intermédiaires entre les matériaux non magnétiques et magnétiques. Les DMS de type $A_{1-x}M_xB$ sont des composés semiconducteurs (AB) dans lesquels une fraction (x) des cations est substituée par des impuretés magnétiques (M), introduisant ainsi des propriétés magnétiques dans le semiconducteur hôte AB. Cela fait une grande différence avec les ferromagnétiques semiconducteurs, c'est-à-dire les matériaux ferromagnétiques présentant des propriétés de transport de type semiconducteur, qui sont connus depuis un certain temps. Le grand défi et le but ultime de la recherche dans ce domaine est d'obtenir d'un DMS ferromagnétique à température ambiante, qui peut être intégré dans des hétérostructures semi-conductrices pour des applications électroniques ou optoélectroniques. C'est l'un des problèmes clés pour l'avènement des dispositifs spintroniques [15]. Parmi les principales familles DMS qui sont basés sur semiconducteurs de type II-V, et dans une moindre mesure les DMS basés sur les semiconducteurs III-V, avec le manganèse (Mn) comme impureté magnétique [16, 17].

I-3 Interactions d'échange dans les DMS :

Les interactions d'échange dominantes dans les DMS se traduisent par l'interaction sp-d entre les états des bandes de valence et conduction et les états localisés des orbitales d de métal de transition par exemple le manganèse (Mn), qui sont principalement responsables de nouvelles propriétés magnéto-optiques de ces matériaux. Les transitions optiques impliquées dans la plupart des expériences sont proches du gap d'énergie direct du semiconducteur, donc nous

nous intéresserons principalement aux interactions d'échange au centre de la zone de Brillouin. Les structures de bande des DMS sont assez similaires à celles de leurs composés hôtes II-VI ou III-V. Ils présentent les structures de bandes des semiconducteurs zinc-blende ou de wurtzite et, à l'exception de certains composés III-V, ils possèdent une bande interdite directe [15], voir la Figure I.1 [18].

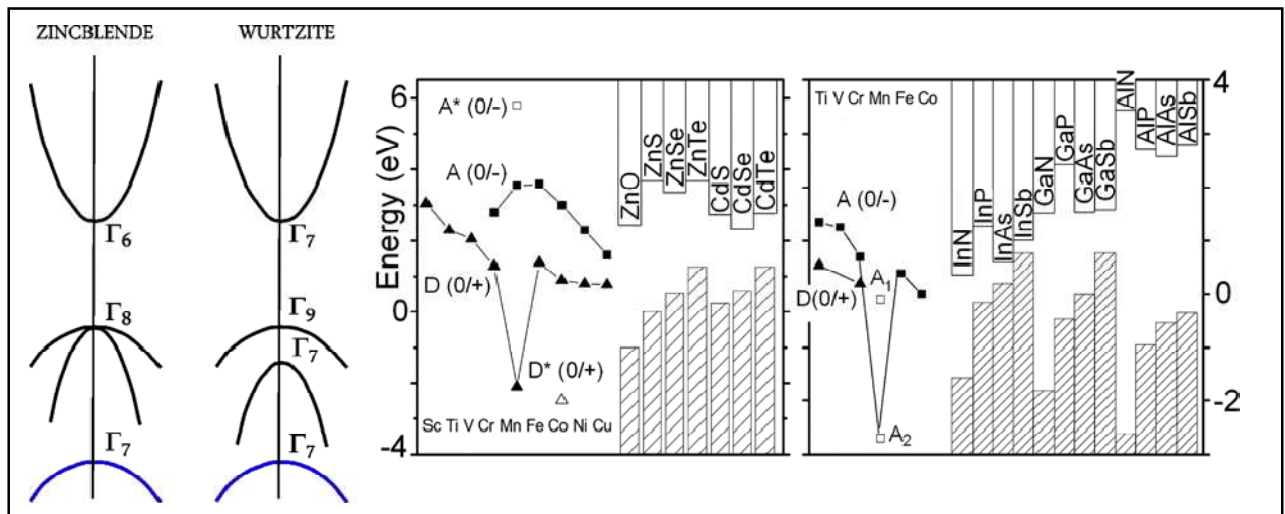


Figure I.1

À gauche: Schéma des structures de bandes des structures zinc-blende et wurtzite près du centre de la zone de Brillouin.

À droite: Positions approximatives des niveaux de métaux de transition par rapport aux bords des bandes de conduction et de valence des DMS à composés base des semiconducteurs II-VI et III-V; les triangles notent le donneur d^N / d^{N-1} et les carrés les états accepteurs d^N / d^{N+1} . [18]

I-3.1 L'interaction d'échange s, p-d :

I-3.1.1 L'interaction d'échange s-d :

L'interaction d'échange s-d est un exemple simple d'interaction d'échange direct. En raison du principe d'exclusion de Pauli, deux électrons avec le même spin se repoussent, ainsi leur énergie d'interaction répulsive de Coulomb est

réduite, tandis que les électrons avec des spins opposés peuvent se rapprocher l'un de l'autre. L'interaction d'échange s-d est ainsi "ferromagnétique" [15].

I-3.1.2 L'interaction d'échange p-d :

Lorsque les niveaux d se situent dans la bande de valence, comme c'est le cas dans les DMS basés sur les semiconducteurs de type II-VI, l'hybridation p-d conduit à un mécanisme d'interaction d'échange supplémentaire appelé échange cinétique, avec un signe «antiferromagnétique» [15, 19]. L'échange cinétique domine sur l'échange direct habituel et l'intégrale d'échange qui résulte, devient négative [15]. Ainsi, la répulsion entre les niveaux des états d de spin occupés et les états d de spin inoccupés détermine le signe de l'interaction d'échange p-d [20].

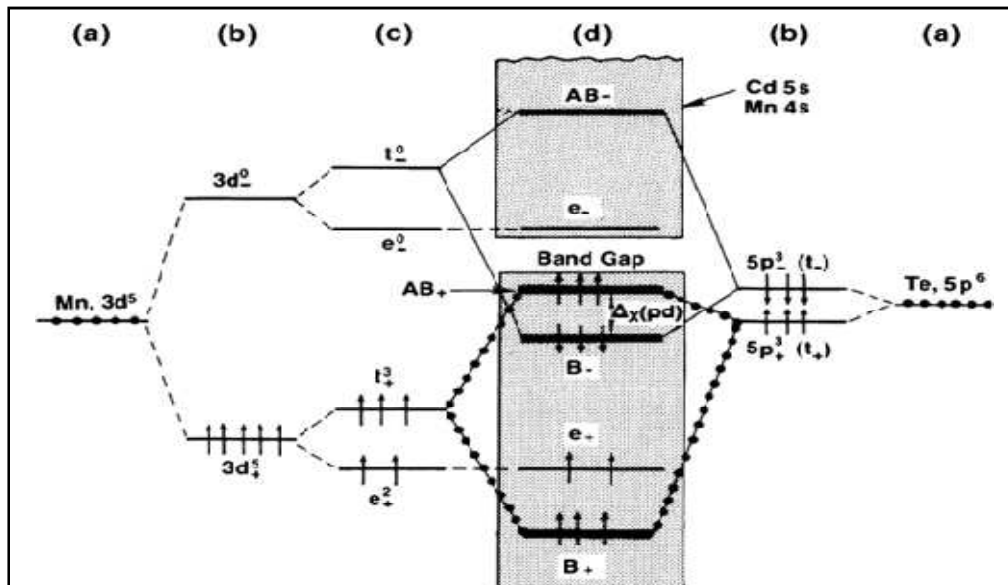


Figure I.2 Diagramme schématisé de l'hybridation p-d dans le composé CdMnTe d'après Wei et Zunger.

- (a) Niveaux atomiques non polarisés,
- (b) Niveaux atomiques divisés par l'échange,
- (c) Niveaux de fractionnement du champ cristallin,
- (d) Etats d'interaction finaux.

Le mécanisme d'échange p-d peut être expliqué le plus simplement en regardant la position des niveaux d'énergie des états hybrides de Mn et de bande de valence et en supposant que les spins de Mn (en haut) sont complètement polarisés. La Figure 1.2 [20] montre que près du maximum de la bande valence, les états anti-liants de spins up sont déplacés à haute énergie, tandis que les états liants de spins down sont décalés à basse énergie [15].

I-3.2 Interactions d'échange d-d :

Contrairement aux métaux de transition, dans lesquels le chevauchement entre les orbitales d est important et conduit à la formation de bandes d, les interactions d'échange direct entre les atomes Mn sont négligeables dans DMS parce que les orbitales d ne se chevauchent pas. Par conséquent, les interactions d'échange d-d les plus importantes sont médiées par des états de bande de valence ou de conduction. Parce que la densité de porteurs peut être facilement contrôlée dans les semiconducteurs, les DMS présentent différentes interactions d'échange typiques pour les isolateurs (Le super-exchange, le double-échange, Bloembergen-Rowland) ou pour les métaux (le RKKY, pour Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). La terminologie acceptée établit une distinction entre les échanges indirects, est médiée par la polarisation du milieu intervenant (électrons ou trous dans les semiconducteurs), et super-exchange, qui est due au mélange covalent des orbitales magnétiques (d) et non magnétiques (s-p). Le RKKY et Bloembergen-Rowland sont de bons exemples des interactions indirectes [15].

I-3.2.1 Le super-échange :

Dans les DMS non dopés, et dans la plupart des isolants magnétiques, le super-échange est le mécanisme d'interaction dominant. C'est aussi une conséquence de l'hybridation des niveaux d avec les orbitales sp occupées [15]. Afin de comprendre le concept physique du super-échange, il suffit de considérer une simple image à trois sites dans laquelle deux moments les plus proches voisins de Mn interagissent via un anion commun [21]. A cause de l'hybridation, les électrons d avec des spins opposés tendent à se délocaliser légèrement sur l'anion, abaissant ainsi leur énergie cinétique, tandis que les électrons d avec le même spin ne peuvent pas se délocaliser en raison de l'exclusion de Pauli (voir Figure 1.3). Ainsi, suivant Anderson [22], le super-échange est une conséquence de «l'échange cinétique», de même que l'échange p-d discuté plus haut, et généralement c'est le facteur déterminant qui conduit au couplage antiferromagnétique entre les spins locaux dans les non-métaux.

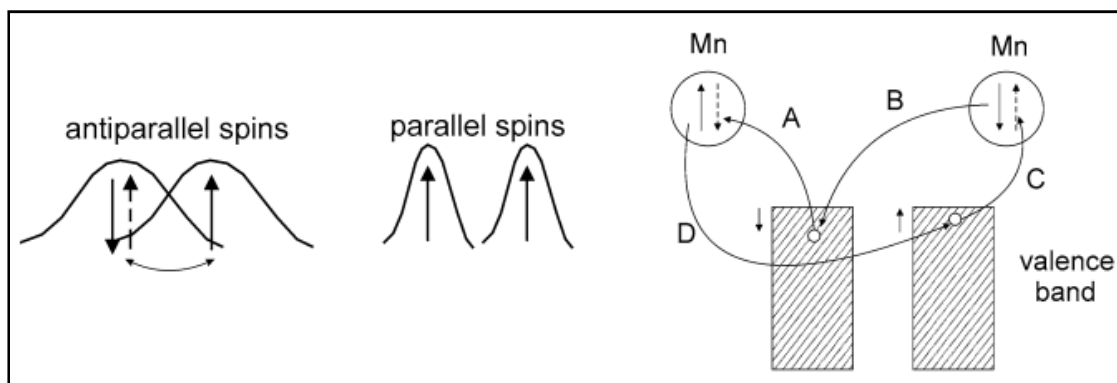


Figure 1.3 Interaction du super-échange.

À Gauche : Fonction d'onde pour les configurations de spins antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour la configuration antiparallèle et réduit ainsi l'énergie cinétique.

À droite : Processus de quatrième ordre permettant l'échange de spin entre deux atomes de Mn via la création virtuelle de deux trous dans la bande de valence. Les flèches pleines (pointillées) représentent les spins dans l'état initial (final). [15, 21]

I-3.2.2 Le double échange :

Le mécanisme de double échange, d'abord introduit par Zener, a été considéré pour expliquer les propriétés magnétiques des manganites et des pérovskites [23], mais pourrait également être important dans les DMS à large gap tels que le ZnMnO et le GaMnN, qui possèdent les états (d^5) de Mn^{2+} et (d^4) de Mn^{3+} , respectivement. Le double échange passe par le saut virtuel d'un électron d'un Mn à un autre, en fonction de la transition (d^4-d^5) \rightarrow (d^5-d^4) comme indiqué dans la Figure I.4. Si les spins de Mn sont parallèles, cette transition virtuelle ne coûte pas d'énergie (dans les cas réels, les deux sites de Mn peuvent être inéquivalents, ils peuvent par exemple ressentir différents champs électriques intégrés). Par conséquent, le gain en énergie cinétique est simplement donné par l'intégrale de saut b introduite ci-dessus pour le mécanisme de super-échange. Si les spins sont antiparallèles, la transition virtuelle implique un état excité des états de Mn dans lequel le cinquième électron a un spin opposé, ce qui nécessite une énergie supplémentaire selon la règle de Hund. Par conséquent, le gain en énergie cinétique est plus faible pour la configuration de spin antiparallèle, entraînant une interaction ferromagnétique [15].

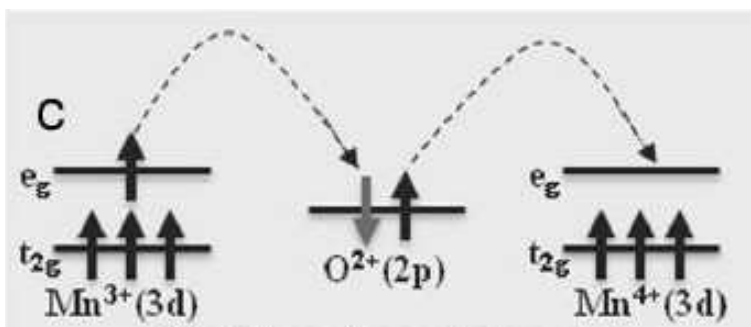


Figure I.4 : Schéma de transfert de charge lors du double échange via l'orbitale 2p de l'oxygène

I-3.2.3 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit par Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida pour interpréter l'origine du ferromagnétisme dans les terres rares et l'étudier les différentes interactions dans ces matériaux. L'interaction RKKY est de type indirect très fort qui résulte de l'interaction entre les moments localisés des états 4f des terres rares produit par l'intermédiaire des électrons de conduction [24]. Le mécanisme RKKY est efficace lorsqu'une forte densité de porteurs libres est présente dans le matériau, comme dans les métaux ou dans les semiconducteurs fortement dégénérés. C'est l'origine du ferromagnétisme induit par les porteurs dans certains DMS. C'est un couplage indirect dans lequel un moment magnétique interagit avec la polarisation de spin des porteurs induite par un autre moment magnétique voisin.

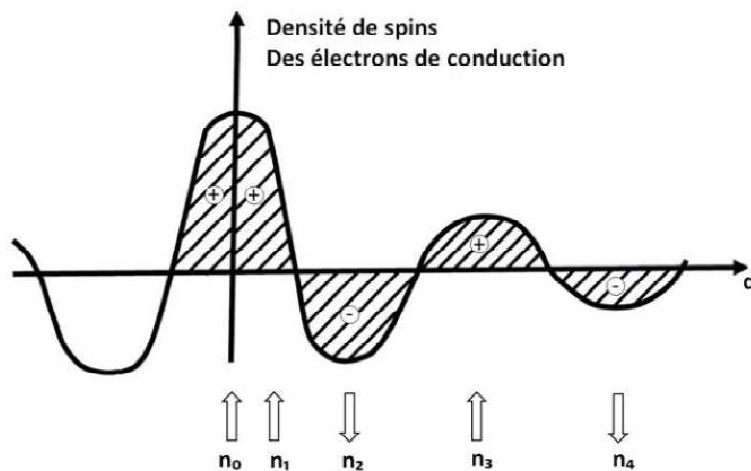


Figure I.5 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques. [24]

Le schéma de la Figure I.5 représente le modèle de Rudermann et Kittel qui considère l'interaction indirecte entre deux noyaux médiée par l'interaction hyperfine avec les électrons libres [24]. Ceci est complètement analogue au

problème de l'interaction d'échange indirect entre deux atomes magnétiques [15]. La théorie RKKY appliquée aux DMS, permet de calculer les interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés, induites par les électrons et les trous provenant des impuretés [25].

I-4 Les types de semiconducteurs magnétiques :

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes, à savoir : les semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire (voir Figure I.6).

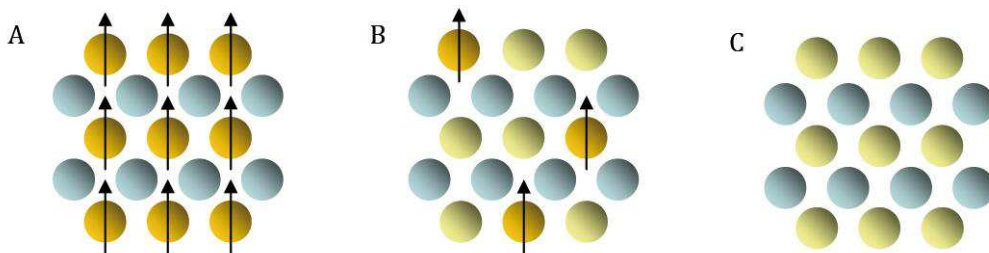


Figure I.6 Les trois types de semiconducteurs. [26]

- (A) un semiconducteur magnétique, dans lequel un réseau périodique d'éléments magnétiques est présent;
- (B) un semiconducteur magnétique dilué, un alliage entre un semiconducteur non magnétique et un élément magnétique;
- (C) un semiconducteur non magnétique, qui ne contient pas d'ions magnétiques.

I-5 Les DMS à base de semiconducteurs III-V :

Les semiconducteurs III-V comme le GaAs ont été utilisés dans une grande variété d'équipements électroniques sous la forme de dispositifs électroniques et optoélectroniques, notamment des téléphones cellulaires (transistors hyperfréquences), des disques compacts (lasers semiconducteurs) et de nombreuses autres applications. L'obstacle majeur de la fabrication de semiconducteurs magnétiques III-V été la faible solubilité des éléments

magnétiques tel que le manganèse (Mn) dans ces composés. Comme les effets magnétiques sont à peu près proportionnels à la concentration des ions magnétiques, on ne s'attend pas à un changement majeur des propriétés avec une solubilité limitée des impuretés magnétiques. La fabrication de nouveaux DMS à base de semiconducteurs III-V en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) à basse température a été réalisée en 1989 par une croissance épitaxiale de films uniformes de (In, Mn)As sur des substrats GaAs [27]. Cette découverte a encouragé les chercheurs à étudier les systèmes à base de GaAs [28] et à mener à la croissance réussie du ferromagnétique dans le DMS de (Ga, Mn) As [29].

I-6 Les DMS à base de semiconducteurs II-VI :

Les matériaux DMS à base de II-VI sont considérés comme des semiconducteurs de type II-VI substitués par les éléments magnétique, par exemple, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe et ZnTe dopés aux de métaux de transition. C'était certainement le groupe de DMS étudié le plus souvent dans le passé, en particulier ceux contenant du manganèse. Ces dernières années, des études impliquant des matériaux qui contiennent d'autres ions de métaux de transition tels que le fer (Fe) et le cobalt (Co), ils ont commencé à devenir de plus en plus intéressants. Cependant, les nouveaux travaux sur ce type de composés apparaissant dans la littérature actuelle est encore plus petit que sur les DMS traditionnels à base de manganèse (Mn). La plupart des études portent sur les DMS basés sur les semiconducteurs II-VI dilués par le Mn, tels que le $Cd_{1-x}Mn_xTe$, le $Zn_{1-x}Mn_xTe$, le $Hg_{1-x}Mn_xTe$, les sélénures et sulfures correspondants [30]. Egalement, des nouveaux résultats ont été trouvés sur les DMS à base de II-VI contenant d'autres ions magnétiques de métaux de transition de Fe, Co et Ni, tels que par exemple le $Zn_{0.75}M_{0.25}Te$ ($M = Fe, Co, Ni$) [31], le ZnS codopé aux (Co, Ni) [32], le $Zn_{1-x}Co_xO$ [33], le CdTe dopé par Cr [34].

I-7 Les DMS demi-métalliques :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont les principaux candidats pour le développement d'un nouveau type de la technologie la spintronique car ils combinent les propriétés de transport magnétique et semiconducteur. Dans ces DMS, les ions magnétiques dopants produisent des porteurs polarisés en spin, ce qui entraîne la variation de la densité d'états électroniques des spins majoritaires (up) et de spin minoritaires (down) au tour du niveau de Fermi [35]. La polarisation de spin (P) d'un système au niveau de Fermi (E_F) peut être déterminée à partir de l'expression suivante [36].

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (1.7)$$

où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états électroniques des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi (E_F), respectivement.

Le concept demi-métallique ferromagnétique a été découvert par de Groot et al. [37], en tant que matériaux présentant un gap dans une direction de spin et une nature métallique dans l'autre direction. Pour un système demi-métallique ferromagnétique polarisé en spin à 100 % ($P = 1$), la densité d'états $N_{\uparrow}(E_F)$ ou $N_{\downarrow}(E_F)$ devrait être nulle au niveau de Fermi, comme indiqué par la Figure [38].

Beaucoup de recherches scientifiques ont attiré d'attention à ce nouveau type de matériau demi-métallique ferromagnétique dans le domaine de développement des dispositifs spintroniques en raison de sa polarisation en spin particulière de 100 % au niveau de Fermi. Cependant, plusieurs classes de matériaux magnétiques dans certains axes de recherches ont été élaboré au cours des deux dernières décennies afin de développer les dispositifs électroniques de traitement de l'information et le stockage des données tels que les disques durs, les mémoires magnétiques à accès aléatoire, les aimants permanents, les capteurs et des actionneurs, les matériaux magnétiques et les dispositifs organiques [39].

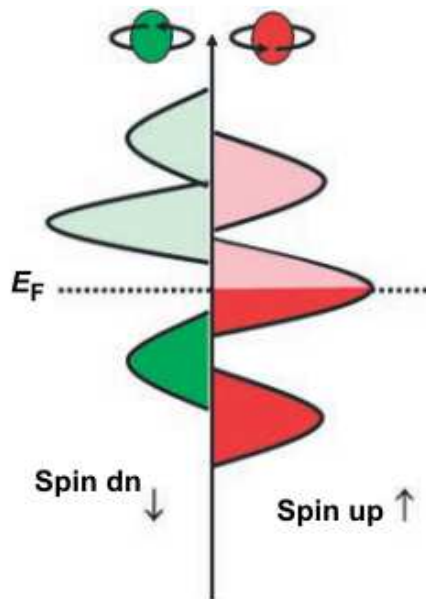


Figure 1.7 Courbe schématique de la DOS pour un matériau demi-métallique ferromagnétique. Dans ce cas, le gap se produit dans la DOS des spins minoritaires (à gauche). [38]

Bibliographie (Chapitre I)

- [1] Lenssen, K.-M.H., Kuiper, A.E.T., Roozenboom, F. : J. Appl. Phys. 85, 5531 (1999)
- [2] Schuller, I.K., Kim, S., Leighton, C.: J. Magn. Magn. Mater. 200, 571 (1999)
- [3] Moodera, J.S., Kinder, L.R.T.M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)
- [4] Moodera, J.S., Mathon, G., J.: Magn. Magn. Mater. **200**, 248 (1999)
- [5] Fert, A., Barnaoe, J.: Phys. Rev. Lett. 80, 1058 (1998)
- [6] J. Magn. Magn. Mater. 200, 57 (1999)
- [7] Zhu, J.-G., Zheng, Y., Prinz, G.A.: J. Appl. Phys. 87, 6668 (2000)
- [8] Anil Kumar, P.S., Jansen, R., Van Erve, O.M.J., Vlutters, R., de Haan, P., Lodder, J.C.: J. Magn. Magn. Mater. 214, L1 (2000)
- [9] Benett. C.H, Di Vincenzo. D.P: Nature 404, 247 (2000)
- [10] Burkard, G., Loss, D., Di Vincenzo, D.: Phys. Rev. B 59, 2070 (1999)
- [11] DiVincenzo, D.P.: J. Appl. Phys. 85, 4785 (1999)
- [12] Kane, B.E.: Nature 393, 133 (1998)
- [13] Kikkawa, J.M., Awschalom, D.D.: Nature 397, 141 (1999)
- [14] Galazka, R.R.: Inst. Phys. Conf. Ser. 43, 133 (1979)
- [15] Cibert, J., Scalbert, D.: Diluted Magnetic Semiconductors: Basic Physics and Optical Properties - Spin Physics in Semiconductors, Springer, (2008)
- [16] Nagaev, E.L.: Phys. Rep. 346, 387 (2001)
- [17] Furdyna, J.: J. Appl. Phys. 64, R29 (1988)
- [18] Dietl, T.: in Handbook on Semiconductors, vol. 3b, ed. by Moss, T.S.: North-Holland, Amsterdam, p. 1251 (1994)
- [19] A.K. Bhattacharjee, G. Fishman, B. Coqblin, Physica B 117–118, 449 (1983)
- [20] Wei, S.-H., Zunger, A.: Phys. Rev. B 35, 2340 (1987)
- [21] Larson, B.E., Ehrenreich, H.: J. Appl. Phys. 67, 5084 (1990)
- [22] Anderson, P.W., in Solid States Physics, vol. 14, ed. by Seitz. F, Turnbull. D.: Academic, New York, (1963)
- [23] Anderson, P.W., Hasegawa, H.: Phys. Rev. 100, 675 (1955)

- [24] Rudermann, M.A., Kittel, C.: Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- [25] Skomski, R., Zhou, J., Zhang, J., Sellmyer, D.J.: J. Appl. Phys. 99 (2006)
- [26] Ohno, H.: Science, 281, 951–956 (1998)
- [27] Munekata, H., Ohno, H., von Molnar, S., Segmüller, A., Chang, L.L., Esaki, L.: Phys. Rev. Lett. 63, 1849 (1989)
- [28] De Boeck, J., Oesterholt, R., Van Esch, A., Bender, H., Bruynseraede, C., Van Hoof, C., Borghs, G.: Appl. Phys. Lett. 68, 2744 (1996)
- [29] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S., Iye, Y.: Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996)
- [30] de Jonge, W.J.M., Swagten, H.J.M.: J Magn. Magn. Mater. 100, 322-345 (1991)
- [31] Mahmood, Q., Javed, A., Murtaza, G., Alay-e-Abbas, S.M.: Mater. Chem. Phys. 162, 831-838 (2015)
- [32] Yin, Z-H., Zhang, J-M.: Phys. Lett. A 380, 2796–2802 (2016)
- [33] Torquato, R.A., Shirsath, S.E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M.: Ceram. Int. 44, 4126–4131 (2018)
- [34] Popovycha, V.D., Böttgerb, R., Heller, R., Zhou, S., Bester, M., Cieniek, B., Mroczka, R., Lopucki, R., Sagan, P., Kuzma, M.: Nucl. Instrum. Meth. B 419, 26–31 (2018)
- [35] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166 (2015)
- [36] Soulen Jr, R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Science 282, 85–88 (1998)
- [37] de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024-2027 (1983)
- [38] Felser, C., Fecher, G.H., Balke, B.: Angew. Chem. Int. Edit. 46, 668-699 (2007)
- [39] Hirohata, A., Sukegawa, H., Yanagihara, H., Žutić, I., Seki, T., Mizukami, S., Swaminathan, R.: IEEE T. Magn., 51, 0800511 (2015)

Chapitre II

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

II -1 Méthode de calcul de l'énergie totale :

Le développement rapide en physique computationnelle, à la fois dans l'efficacité des algorithmes et la possibilité d'utiliser des ordinateurs parallèles, permet maintenant l'étude des propriétés dans des systèmes de plus en plus complexes. Les raffinements des méthodes ont également augmenté la précision rendant possible par exemple distinguer entre les énergies d'adsorption de différents sites de liaison pour une molécule sur une surface ou pour déterminer la structure d'énergie la plus basse pour une limite de grain [1-3].

Les calculs des structures électroniques peuvent être utilisés pour analyser les propriétés de conduction des matériaux et la structure de bande donne des informations sur les états d'électrons dus aux impuretés [4], surfaces [5] ou joints de grains [1, 6] dans le matériau. Beaucoup de phénomènes physiques intéressants sont reliés à ces propriétés et certains sont discutés dans la présente thèse. L'avantage des calculs de premier principe est qu'ils fournissent des informations microscopiques non biaisées qui ne sont pas disponibles à partir d'autres sources. Ces méthodes apportent donc des contributions importantes à la compréhension de phénomènes complexes où les expériences et les modèles simples ne sont pas suffisants. Le présent chapitre présente les concepts de base de la méthode de calcul de l'énergie totale et décrit ce qui est réalisable par les calculs de la structure électronique des premiers principes d'aujourd'hui [3].

II.1.1 L'approximation adiabatique :

La description des ions et des électrons interagissant dans un système cristallin est basée sur la résolution d'une équation de Schrödinger à plusieurs corps

$$\hat{H} \Phi_i (R,r) = \varepsilon_i \Phi_i(R,r); \dots \dots \dots (II.1)$$

où \hat{H} représente l'Hamiltonien, et $\Phi_i (R, r)$ la fonction d'onde, pour la collection de tous les ions en R et des électrons en r dans le système. Cette équation ne peut être résolue sans plusieurs approximations [7-9].

L'approximation Born-Oppenheimer ou adiabatique [10] est présentée en premier pour simplifier le problème. Il y a une énorme différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons. Cela signifie que les électrons répondront immédiatement à l'évolution des noyaux. Pour cette raison, deux équations aux valeurs propres séparées pour les électrons et les ions peuvent être écrites dans l'approximation adiabatique. Par conséquent, le hamiltonien de l'équation II.1 peut être exprimé comme suit:

$$H = T_{ion} + V_{ion-ion} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-ion}, \dots \dots \dots (II.2)$$

où T_{ion} et $V_{ion-ion}$ représentent les opérateurs d'énergie cinétique et le potentielle des ions, T_{el} représente l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, V_{el-ion} représente le terme d'interaction électron-ion et V_{el-el} représente l'interaction électron-électron.

Dans l'approximation adiabatique supposée, la fonction d'onde totale peut être écrite comme un produit des fonctions d'onde ioniques et électroniques :

$$\Phi_i (R,r) = \chi(R) \psi(R,r) \dots \dots \dots (II.3)$$

où R désigne les positions de tous les ions ($R_i: i = 1, \dots, N$) et r désigne les coordonnées électroniques ($r_i: i = 1, \dots, M$).

Ici $\psi (R, r)$ est une fonction d'onde ionique dépendant uniquement des coordonnées électroniques r et des positions ioniques, et la fonction d'onde électronique $\chi (R)$ dépend de la configuration ionique R. A partir de l'équation II.1 et l'équation II.3 on obtient deux équations de Schrödinger couplées [11, 12]:

$$[\hat{H}_{ion} + \epsilon_{el}(R,r)] \chi(R) = \epsilon_{el} \psi(R,r) \dots \dots \dots (II.4)$$

et pour les ions,

$$[\hat{H}_{el}] \psi(R,r) = \epsilon_{el} \psi(R,r) \dots \dots \dots (II.5)$$

Pour les électrons, l'Hamiltonien peut être écrit comme

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{ri}^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \sum_i V_{e-e}(r_i) \dots \dots \dots (II.6)$$

Le potentiel V_{ext} est constitué du potentiel externe imposé aux électrons par la configuration nucléaire, R_i , V_{e-e} est l'interaction électron-électron, et V_{ext} est l'interaction électron-ion.

II.1.2 Théorie de Hartree :

Hartree a proposé que la fonction d'onde totale est le produit direct des fonctions d'onde de particule unique [13]. Par conséquent, la fonction d'onde à plusieurs corps peut être écrite comme suit :

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N) \dots \dots \dots (II.7)$$

d'où il résulte que les électrons sont indépendants et n'interagissent que par le potentiel de Coulomb du champ moyen. Cela donne des équations de Schrödinger à un électron de la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)\right) \Phi_i(r) = \epsilon \Phi_i(r) \dots \dots \dots (II.8)$$

où $V(r)$ est le potentiel dans lequel se déplace l'électron, cela inclut à la fois l'interaction nucléaire-électron

$$V_{nuc} = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|r-r'|} \dots \dots \dots (II.9)$$

et le champ moyen provenant des $N - 1$ autres électrons. De même, le potentiel d'électrons est donné par

$$V_{ele}(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \dots \dots \dots (II.10)$$

où

$$\rho(r) = \sum_i |\Phi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (II.11)$$

II.1.3 Théorie de Hartree-Fock :

L'antisymétrie de la fonction d'onde électronique n'a pas été considérée dans l'approximation de Hartree. Fock a amélioré ce problème dans la théorie de Hartree en incluant l'échange de particules. Selon le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde à plusieurs corps est antisymétrique par rapport à l'échange de deux coordonnées d'électrons comme suit:

$$\Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N) = - \Phi_1(r_2) \Phi_2(r_1) \dots \Phi_N(r_N) \dots \quad (\text{II.12})$$

Cette modification ajoute un terme supplémentaire à l'Hamiltonien connu sous le nom d'échange. En combinant des fonctions d'onde de type Hartree pour former une fonction d'onde correctement antisymétrisée pour le système, nous obtenons le déterminant (d'abord introduit par Slater [14]):

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \Phi_N(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \Phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_2(r_N) & \dots & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \dots \quad (\text{II.13})$$

L'équation Hartree-Fock (HF) à particule unique s'écrit alors :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{nuc}} + V_{\text{ele}}(r) \right\} \Phi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{\Phi_j^*(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j(r)}{|r-r'|} = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots \quad (\text{II.14})$$

Cette équation a un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, le dernier terme du membre de gauche, qui s'appelle le terme d'échange. Les calculs de Hartree-Fock ont été effectués pour l'énergie de l'état fondamental des atomes, mais pour les solides, ces calculs sont très compliqués. De plus, les états électroniques et l'énergie totale de l'état fondamental des isolants et des semi-conducteurs donnent des valeurs insatisfaisantes car ce schéma néglige le criblage de l'interaction d'échange, généralement connu sous le nom d'effet de corrélation [15].

II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité –DFT–

II.2.1 introduction :

L'image théorique prédominante des systèmes à l'état solide et / ou moléculaire implique le gaz électronique inhomogène : en mécanique quantique un ensemble d'électrons ponctuels en interaction se déplaçant dans le champ potentiel d'un ensemble de noyaux atomiques, considérés comme statiques (approximation Born-Oppenheimer). La solution de tels modèles nécessite généralement l'utilisation de schémas d'approximation (l'approximation des électrons indépendants, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock). Cependant, il existe une autre approche (la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT) [16-17] qui, au cours des 30 dernières années, est devenue de plus en plus la méthode de choix pour résoudre ces problèmes (voir Figure II.1). Cette méthode a le double avantage d'être capable de traiter de nombreux problèmes avec une précision suffisamment élevée, tout en étant simple d'un point de vue informatique (plus simple que le schéma de Hartree).

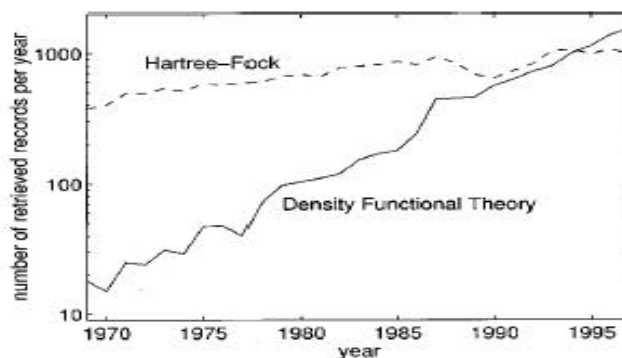


Figure II.1 Un indicateur de l'utilisation croissante de DFT est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données *Inspec* comparé avec une recherche similaire pour les mots-clés Hartree et Fock. L'indicateur correspondent à la croissance globale des bases de données *Inspec* pour une année donnée, environ 0,3 % des enregistrements ont les mots-clés Hartree-Fock [18].

La physique de la matière condensée et la science des matériaux fondamentalement liée à la compréhension et à l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons en interaction et des noyaux atomiques. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées compte tenu d'outils de calcul pour résoudre ce problème de mécanique quantique. En effet, grâce à la connaissance des propriétés électroniques, il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés structurales, mécaniques, électriques, vibrations, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement et, malheureusement, cela rend la solution directe de l'équation de Schrödinger difficile. Comme affirmé Dirac au 1929 [19], que les progrès dépendent surtout de l'élaboration de techniques suffisamment précises et approximatives.

Le développement de la théorie fonctionnelle de la densité et la démonstration de la fiabilité de la précision de l'approximation de densité locale (LDA) représente une étape importante dans la physique de la matière condensée. Les premiers calculs de la mécanique quantique basés sur la LDA sont devenus l'un des outils théoriques les plus utilisés en science des matériaux. Néanmoins, la grande contribution des calculs de l'approximation de densité locale est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970, lorsque plusieurs travaux ont démontré la précision de l'approche dans la détermination des propriétés des solides [20, 21]. Même s'il a été très utile d'expliquer pourquoi la LDA devrait ou ne devrait pas être adéquate pour calculer les propriétés des matériaux, il n'y a cependant aucun doute que les arguments les plus convaincants ont été tirés de la comparaison directe des calculs avec des expériences.

En particulier, malgré sa simplicité, l'approximation de densité locale a très bien réussi à décrire les propriétés des matériaux au cours des dernières décennies. Cependant, il convient de noter qu'il existe également des situations où l'approche ci-dessus ne conduit pas à des résultats suffisamment précis. Cela

peut être le cas lorsque les différences dans l'énergie totale, qui sont généralement pertinentes dans le calcul des propriétés structurales et de la liaison, doivent être estimées très précisément. En fait, de petites inexactitudes peuvent avoir ici des effets dramatiques.

En général, il y a des inconvénients de la LDA plus ou moins connues et il y a donc eu au cours de la dernière décennie plusieurs tentatives pour dépasser cette approximation locale en incluant des effets dépendant de la variation de la densité électronique. Cependant, des schémas théoriques améliorés et la croissance rapide des installations de calculs ont conduit à étudier avec succès de nombreux types de systèmes et de propriétés avec des méthodes fonctionnelles de densité. Dans les sections suivantes, nous reprenons brièvement les concepts fondamentaux, qui sont à la base de cette théorie importante.

II.2.2 Modèle de Thomas-Fermi :

Thomas [22] et Fermi [23] décrivent le calcul de l'énergie d'un système électronique exclusivement en termes de densité. Ils ont proposé une expression de l'énergie totale d'un système électronique comme une fonction explicite de densité, les électrons ont été considérés comme des particules sans interactions dans un gaz homogène dont la densité est égale à la densité locale en un point donné [24, 25]. Le modèle de Thomas et Fermi a négligé la corrélation et l'échange entre les électrons. Dirac [26] a formulé une approximation locale pour l'échange qui conduit à une énergie d'électron comme fonctionnelle dans un potentiel externe V_{ext} donné par :

$$E_{\text{TF}}[n] = c_1 \int d^3 r n(r)^{\frac{5}{3}} + \int d^3 r V_{\text{ext}}(r) n(r) + c_2 \int d^3 r n(r)^{\frac{4}{3}} + 1/2 \int d^3 r d^3 r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \dots \dots \dots \text{(II.15)}$$

où $\int d^3 r n(r)^{\frac{5}{3}}$ est l'énergie cinétique de l'approximation de densité locale et

$C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.81$ Hartree, $\int d^3 r n(r)^{\frac{4}{3}}$ est l'échange [26, 27]

avec $C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} = -0.739$ Hartree, et $1/2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$ est l'énergie électrostatique classique de Hartree [24, 25]. Afin de trouver l'énergie et la densité de l'état fondamental, nous devons minimiser le fonctionnel de E_{TF} dans toutes les valeurs possibles de $n(r)$ sous réserve que la densité de charge intégrée soit égale au nombre total d'électrons

$$\int d^3r n(r) = N \dots\dots\dots (II.16)$$

La minimisation de l'énergie totale du système peut être trouvée par l'utilisation d'un multiplicateur de Lagrange μ

$$\Omega_{TF}[n] = E_{FT}[n] - \mu \left\{ \int d^3r n(r) - N \right\} \dots\dots\dots (II.17)$$

Le multiplicateur de Lagrange μ représente l'énergie de Fermi. S'il y a une petite variation de la densité $\delta n(r)$, la condition pour le point stationnaire

$$\int d^3r n(r) \Omega_{TF}[n(r)] + \delta n(r) - \Omega_{TF}[n(r)] \longrightarrow$$

$$\int d^3r \left\{ \frac{5}{3} c_1 n(r)^{2/3} + V(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0 \dots\dots\dots (II.18)$$

où le potentiel total est donné par

$$v(r) = v_{ext}(r) + v_{Hartree}(r) + v_x(r) \dots\dots\dots (II.19)$$

Puisque pour toute fonction $\delta n(r)$ équ. (II.18) doit être satisfaite, il est évident que le système sera stationnaire si et seulement si le potentiel et la densité satisfont la relation

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{2/3} + V(r) - \mu = 0 \dots\dots\dots (II.20)$$

Le modèle de Thomas-Fermi est basé sur le modèle d'un gaz d'électrons sans interactions, donc on peut donc dire qu'il manque une description exacte des électrons dans la matière [25].

II.2.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn a formulé la DFT comme une théorie exacte de nombreux systèmes solides [25]. Elle est applicable aux systèmes de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et il est applicable à tout système d'électrons et noyaux fixes dans lequel l'Hamiltonien peut être écrit sous la forme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \dots\dots\dots(II.21)$$

La DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [17].

Le Théorème I de Hohenberg-Kohn stipule que:

Pour tout système, la densité d'état fondamental $n_0(r)$ détermine le potentiel externe $V_{ext}(r)$ unique à une constante additive près. Pour le prouver, H-K supposent deux potentiels externes $V_{ext}^1(r)$ et $V_{ext}^2(r)$ qui sont différents de plus d'une constante mais conduisent à la même densité d'état fondamental $n_0(r)$. On s'attend à ce que les deux potentiels aient des Hamiltoniens différents, $\hat{H}^{(1)}$ et $\hat{H}^{(2)}$ avec les fonctions d'onde de l'état fondamental $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$ respectivement supposées donner le même $n_0(r)$.

On s'attend à ce que $\psi^{(2)}$ ne soit pas l'état fondamental de $\hat{H}^{(1)}$, donc

$$E^1 = \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} < \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \dots\dots\dots(II.22)$$

L'inégalité est strictement obéie dans un état fondamental non dégénéré, nous pouvons écrire $\psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)}$ comme:

$$\begin{aligned} \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} &= \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} + \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \\ &= E^2 + \int d^3r [V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r)] n_0(r) \dots\dots\dots(II.23) \end{aligned}$$

donc

$$E^1 < E^2 + \int d^3r [V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r)] n_0(r) \dots\dots\dots(II.24)$$

On peut aussi considérer E^2 de manière similaire en remplaçant les indices (1) par (2)

$$E^2 \leq E^1 + \int d^3r [V_{ext}^2(1) - V_{ext}^1]n_0(r) \dots\dots\dots (II.25)$$

Si nous ajoutons Equ.

$$E^1 + E^2 \leq E^1 + E^2 \dots\dots\dots (II.26)$$

Ce qui prouve le théorème selon lequel il ne peut y avoir deux potentiels externes différents qui donnent la même densité de charge à l'état fondamental, où la densité à l'état fondamental détermine de façon unique le potentiel externe [28, 29]. Puisque $n(r)$ détermine le potentiel externe, il détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental qui peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger. Notons que nous sommes toujours confrontés au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger de plusieurs particules en présence d'un champ externe.

Le théorème II de Hohenberg-Kohn stipule que :

Un fonctionnel universel $F_{HK}[n]$ de l'énergie $E[n]$ en fonction de la densité $n(r)$ peut être défini, ce qui est valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$; pour un $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité $n(r)$ minimisant la fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(r)$ [25].

Pour prouver ce théorème, d'après de principe variationnelle l'énergie $E_{HK}[n]$ comme fonctionnelle de la densité du théorème I de HK, est :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \dots\dots\dots (II.27.1)$$

$$\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \dots\dots\dots (II.27.2)$$

où les énergies internes, potentielles et cinétiques des électrons en interactions sont contenues dans le terme $F_{HK}[n]$ et il est donné par :

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \dots\dots\dots (II.28)$$

qui, par construction, doit être identique pour tous les systèmes d'électrons, quel que soit le potentiel externe, puisque les énergies cinétiques et d'interaction du système ne sont que des fonctionnelles de la densité. En utilisant la discussion ci-dessus, si nous considérons un système avec la densité d'état fondamental $n_0(r)$ qui correspond à un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, la valeur propre de l'Hamiltonien du système dans l'état fondamental unique avec fonction d'onde $\psi^{(0)}$ HK est :

$$E^0 = E_{\text{HK}}[n^0] = \psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi^{(0)} \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

Si nous pensons à une densité différente $n^1(r)$ dont la fonction d'onde est $\psi^{(1)}$. Il sera clair qu'il aura une énergie E^1 supérieure à E^0 [22]. Donc

$$E^0 = \psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi^{(0)} < \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} = E^1 \dots\dots\dots(\text{II.30})$$

Il est clair que l'énergie donnée par Equ. (II.27.1) en termes de fonction HK évaluée pour la densité d'état fondamental correcte $n_0(r)$ est inférieure à la valeur de cette expression pour toute autre densité $n(r)$. Si le fonctionnel $F_{\text{HK}}[n^0]$ est connu, la minimisation de l'énergie totale du système par rapport à la variation de densité donnera la densité et l'énergie exacte de l'état fondamental. Cependant, le théorème de HK ne donne aucune information sur la façon dont le fonctionnel $F_{\text{HK}}[n]$ qui donne l'énergie de l'état fondamental peut être construit. Le théorème ne peut être appliqué qu'à un système non dégénéré, même si DFT est basé sur celui-ci [25].

II.2.4 Les équations auto-cohérentes de Kohn-Sham :

Dans la théorie de Kohn-Sham, une de ces composantes, le potentiel électron-électron U_{ee} , doit être décomposée plus avant prendre en compte l'échange et la corrélation. La corrélation correspond à un terme d'énergie potentielle qui prend en compte la probabilité qu'un électron à la position r ait une faible probabilité d'être proche d'un autre électron en r' - avec $n(r)$ et $n(r')$ étant dans un double espace le même volume - et une grande chance d'être plus loin, en raison de la répulsion de Coulomb. Ici, cette probabilité sera représentée

par $g(r, r')$. En raison de la nature ondulatoire des électrons, $g(r, r')$ pour la corrélation n'est pas simple à calculer et n'est connu que pour les systèmes homogènes. L'échange, d'autre part, peut être calculé très précisément. L'échange provient du principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que les électrons du même spin ne peuvent pas occuper la même position (orbitale); Cependant, un électron de spin inverse peut, donc, ne prendre en compte que l'échange conduit à

Un $g(r, r')$ qui s'approche de $\frac{1}{2}$ lorsque r s'approche de r' .

Le potentiel complet U_{ee} (électron-électron) peut maintenant être écrit [24]

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} [g(r, r') - 1] d^3r d^3r' \dots \dots (II.31)$$

où le premier terme du côté droit est connu comme le potentiel de Hartree, qui est classique et électrostatique, et le second terme du côté droit est l'échange combiné et la correction de corrélation, qui inclut la probabilité $g(r, r')$. Le potentiel de Hartree possède la plus grande contribution dans U_{ee} et il est connu exactement, suivi par l'échange, qui peut également être calculé avec précision, et la plus petite contribution est la corrélation, qui doit être approchée.

L'approche de Kohn-Sham comme habituellement dans les approximations modernes, combine l'échange et la corrélation en un fonctionnel. Ils affirment [30] que puisque l'énergie d'échange et de corrélation ϵ_{xc} d'un électron unique dans un gaz électronique homogène est connue, supposer l'homogénéité de la densité électronique dans des systèmes plus compliqués conduit à l'équation suivante :

$$E_{xc} = \int n(r) \epsilon_{xc}[n(r)] d^3r \dots \dots \dots (II.34)$$

Les interactions électron-électron telles que l'échange et la corrélation affectent directement l'énergie cinétique; en outre, le problème des corps multiples ne tient pas compte des orbitales électroniques. Puisque la variable clé dans le problème des corps multiples est la densité électronique, l'idée de Kohn et Sham était de trouver un système d'électrons non-interactifs qui avaient la même

densité électronique que celle du système en interaction et le traitent comme homogène. Une fois que la densité sans interaction est exactement la même que celle qui interagit, le potentiel chimique μ sera le même dans les deux cas; autrement, la charge coulerait de l'un à l'autre, s'ils étaient adjacents. En supposant que le numéro d'occupation de chaque orbitale φ est 2, la densité du système de sans interaction ou de référence $n_R(r)$ peut être trouvée par

$$n_R(r) = 2 \sum_{i=1}^{N_\varphi} |\varphi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (II.35)$$

où N_φ est le nombre d'orbitales dans le volume considéré ($N_\varphi = N / 2$ pour un système orbitaire fermé). Ensuite, l'énergie cinétique de ce système de référence $T_R[n(r)]$ (à ne pas confondre avec la trace d'une matrice) pourrait être calculée exactement :

$$T_R[n_R(r)] = - \sum_{i=1}^{N_\varphi} \varphi_i |\nabla^2 \varphi_i| \dots\dots\dots (II.36)$$

Dans les systèmes ouverte, le nombre d'électrons spin-up n'est pas le même que le nombre d'électrons spin-down, et la densité de spin doit être prise en compte :

$$T_R[n_{\uparrow R}(r), n_{\downarrow R}(r)] = - \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^2 \sum_{i=1}^{N_\varphi} \langle \varphi_{i,\sigma} | \nabla^2 | \varphi_{i,\sigma} \rangle \dots\dots (II.37)$$

En ignorant la densité de spin, l'équation complète de l'énergie de l'état fondamental de Kohn-Sham devient [24, 30, 31]

$$E = - \sum_{i=1}^{N_\varphi} \varphi_i |\nabla^2 \varphi_i| - \sum_{j=1}^P \int \frac{Z_j n_R(r)}{|r_j-r|} d^3r + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{Z_j Z_k}{|r_j-r_k|} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int n_R(r) \epsilon_{XC} [n_R(r)] d^3r \dots\dots\dots (II.38)$$

ou, plus simplement,

$$E - U_{nn} = T_R[n_R(r)] + \int \widehat{V}_{ne} n_R(r) d^3r + \int n_R(r) \widehat{U}_{ee} n_R(r') d^3r + E_{XC} \dots\dots (II.39)$$

où \widehat{V}_{ne} , \widehat{U}_{ee} et U_{nn} est donner par :

$$\widehat{V}_{ne} = - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|r_i-r_j|} \dots\dots\dots (II.40)$$

$$\widehat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i-r_j|} \dots\dots\dots (II.41)$$

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{|r_i - r_j|} \dots\dots\dots (II.42)$$

Pour obtenir cette énergie, cependant, une série d'équations auto-cohérentes [30] doit prendre une approximation initiale $n_R(r)$ pour calculer itérativement un $n_R(r)$ et un E plus précis. Appliquant le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental, sous réserve de la condition :

$$\int \delta n_R(r) d^3r = 0 \dots\dots\dots (II.43)$$

on obtient

$$\int [\delta n_R(r)] \{ \hat{V}_{ne} + \int \hat{U}_{ee} n_R(r') d^3r' + \frac{\delta T_R [n_R(r)]}{\delta n_R(r)} + \mu_{XC} [n_R(r)] \} d^3r \dots\dots (II.44)$$

où μ_{XC} est la contribution d'échange et de corrélation au potentiel chimique du gaz d'électrons homogène de densité n_R . La première étape du processus itératif consiste à calculer

$$\hat{V}_{ne} + \int \hat{U}_{ee} n_R(r') d^3r' \dots\dots\dots (II.45)$$

de la présumée homogène n_R . Ensuite, μ_{XC} est calculé à partir de

$$\mu_{XC} [n_R(r)] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n_R(r)} = E_{XC}[n_R(r)] + n_R(r) \frac{\delta E_{XC}[n_R(r)]}{\delta n_R(r)} \dots\dots\dots (II.46)$$

Les valeurs de (II.45) et (II.46) sont ensuite substituées dans l'équation (II.35), de sorte que les valeurs propres ϵ_i et les fonctions d'onde propre du vecteur φ_i peuvent être trouvées à partir de l'ensemble des équations de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ne} + \int \hat{U}_{ee} n_R(r') d^3r' + \mu_{XC} [n_R(r)] \right\} \varphi_i [n_R(r)] = \epsilon_i \varphi_i [n_R(r)] \dots\dots\dots (II.47)$$

Une nouvelle densité de charge, $n_{Rout}(r)$, qui n'est plus homogène et change avec r , peut être calculée par :

$$n_{Rout}(r) = 2 \sum_{i=1}^{N_\varphi} |\varphi_i|^2 \dots\dots\dots (II.48)$$

Le processus peut être répété itérativement, en obtenant une densité électronique de plus en plus précise (précise jusqu'à ∇^4), jusqu'à obtenir la

précision désirée pour E et les valeurs propres ε_i . Le logiciel de calcul Ab Initio de simulation (WIEN2K) [32, 33], qui est utilisé pour tous les calculs d'énergie et de valeurs propres de l'état fondamental dans ce travail, est basé sur ces équations fondamentales cohérentes (II.45-48) de la théorie de Kohn-Sham.

L'importance de l'énergie de l'état fondamental E sera évidente tout au long de ce travail. Puisque la convergente de la densité électronique finale change avec r , elle change également avec k (le vecteur de position de réseau réciproque), résultant en valeurs propres uniques ε_i pour chaque électron de valence à chaque point k , calculées à partir de (II.47).

II.2.5 L'approximation de la densité locale (LDA) et la densité locale en spin polarisé (LSDA) :

Dans le potentiel effectif de l'équation de Kohn-Sham, le seul terme qui ne peut être déterminé exactement est l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} . La technique la plus couramment utilisée pour calculer E_{xc} est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) ou simplement l'approximation de densité locale (LDA) [34]. L'essentielle de la LDA est repartie en ces points suivants :

- Le système inhomogène est divisé en un certain ensemble de petites régions contenant un gaz d'électrons en interaction homogène. Le système inhomogène est divisé en un certain ensemble de petites régions contenant un gaz d'électrons en interaction homogène. Un tel gaz est complètement caractérisé par la densité $\rho_\sigma(r)$ ou $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow
- Dans chaque région, l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène, $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \equiv \varepsilon_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + \varepsilon_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$, peut être calculée. L'expression analytique de l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ peut être obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock [35, 36].

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$, nous utilisons une expression analytique de Volso, Wilk et Nusair (VWN) [37], basée sur le résultat quantique

de Monte-Carlo de l'énergie de l'état fondamental pour l'électron du gaz homogène [38].

- L'énergie d'échange-corrélation totale est la somme de la contribution de toutes les régions :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3r \dots\dots\dots (II.49)$$

où $\rho(\vec{r}) \equiv \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation est calculé à partir de :

$$V_{xc}^{LDA}(x) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \frac{\delta E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.50)$$

II.2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans un sens, LDA peut être considéré comme le terme d'ordre zéro dans une expansion de Taylor de l'énergie d'échange de corrélation en termes de densité électronique. L'étape suivante pour améliorer la précision dans un tel cas consiste à inclure les gradients de la densité dans l'expansion. Cela a été proposé par Hohenberg, Kohn et Sham [17, 30], mais la première formulation de l'approximation de l'expansion des gradients (GEA) n'a pas amélioré les résultats de la LDA. Les travaux ultérieurs de Langreth et Mehl [40], Perdew [41] et Becke [42] ont évolué vers l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le termes de d'échange et de corrélation GGA est une fonction à la fois de la densité électronique et des gradients de la densité électronique contrairement à la GEA.

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\downarrow}(r), n_{\uparrow}(r)] = \int f(n_{\downarrow}(r), n_{\uparrow}(r), \nabla n_{\downarrow}(r), \nabla n_{\uparrow}(r)) dr \dots\dots\dots(II.51)$$

Il y a eu plusieurs versions alternatives des fonctionnelles GGA présentées au cours des années [43-45]. La version PW-91 de GGA par Perdew et Wang [43] est un paramétrage d'un calcul numérique de l'énergie d'échange-corrélation et la dérivation de la version PW-91 de GGA centrée sur les propriétés à longue distance du trou de corrélation d'échange.

Le fonctionnel a la forme

$$E_{xc}^{PW-91GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} E_x^{PW-91GGA}[2n_{\uparrow}] + E_x^{PW-91GGA}[2n_{\downarrow}] + E_c^{PW-91GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \dots\dots\dots (II.52)$$

où

$$E_x^{PW-91GGA}[n_{\sigma}] = \int n_{\sigma}(r) \epsilon_x(r_s, 0) (\nabla_n) dr \dots\dots\dots (II.53)$$

$$E_c^{PW-91GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) [\epsilon_c(r_s, \xi) + H(\nabla_n, r_s, \xi)] dr \dots\dots\dots (II.54)$$

Les fonctions $F(\nabla_n)$ et $H(\nabla_n, r_s, \xi)$ sont des polynômes en termes de gradients échelonnés de la densité électronique. Perdew et al. [44] a suggéré une version simplifiée appelée PBE-GGA, qui se concentrait sur les propriétés physiques les plus importantes de l'échange et de la corrélation. Cela a rendu la dérivation plus transparente que la dérivation de la version PW-91 et le PBE-GGA a également montré des améliorations dans les résultats pour les atomes et les molécules par rapport au LSD et PW91 GGA.

Un problème inhérent aux fonctionnelles locales et semi-locales est l'auto-interaction qui est supposée être l'une des raisons de la petite bande interdite des semiconducteurs [46, 47]. L'interaction provient du fait que tout l'électron contribue à la densité électronique totale, qui détermine le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham. Pour résoudre ce problème, Perdew et Zunger [48] ont suggéré une correction d'auto-interaction (SIC) pour la fonction de corrélation d'échange. SIC introduit une dépendance orbitale où la fonction d'onde de l'électron est enlevée de la densité électronique totale lorsque l'énergie d'échange-corrélation est calculée pour cet électron. Récemment Perdew et al. [45] a proposé un méta-GGA qui va au-delà de la fonctionnelle semi-locale des versions précédentes de GGA. Le Meta-GGA commence à partir de la version PBE et inclut la correction de l'auto-interaction et la dépendance orbitale qui font du Meta-GGA un pas vers une fonctionnelle entièrement non-locale.

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.3.1 Le théorème de Bloch :

Cette théorie suppose que la fonction d'onde électronique d'un solide périodique peut être exprimée comme le produit de la périodicité du réseau de Bravais et de ses ondes planes. C'est à dire.

$$\psi_k(r) = e^{[ik,r]} f_i(r) \dots\dots\dots (II.55)$$

où $e^{[ik,r]}$ est l'onde plane et $f_i(r)$ la périodicité du réseau. L'expansion de la partie périodique de la maille du réseau peut être effectuée en utilisant une forme discrète d'ensembles de bases d'ondes planes, dans lesquelles le vecteur d'onde et les vecteurs de réseau réciproques sont les mêmes. C'est à dire.

$$f_i(r) = \sum_G C_{i,G} e^{i[G,k]} \dots\dots\dots (II.56)$$

où G représente le vecteur de réseau réciproque. La fonction d'onde électronique peut maintenant être exprimée en termes d'ondes planes.

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{i,k} + G e^{[i(k+G).r]} \dots\dots\dots (II.57)$$

Il est maintenant clair que le problème de la résolution de l'équation K-S a été réduit à celui du calcul d'un nombre fini de fonctions d'ondes électroniques dans une maille unitaire. En utilisant des ondes planes comme ensemble de base pour les fonctions d'onde électroniques, les équations K-S prennent une forme très simple. En mettant (II.55) en (II.26) et en intégrant r , on obtient une l'équation

$$\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_R^\sigma(G-G') \right] C_{i,k+G'} = \epsilon_i C_{i,k+G} \dots\dots\dots (II.58)$$

de cette relation (II.58), nous pouvons voir que l'élément de matrice d'énergie cinétique est diagonal dans l'espace réciproque et les différents potentiels peuvent être décrits en terme de transformées de Fourier. La solution de

l'équation peut être obtenue par la diagonalisation de la matrice Hamiltonienne avec des éléments entre crochets de l'équation.

II.3.2 L'énergie de coupure :

Le choix de $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ (énergie de coupure) dans l'équation (II.58) détermine la taille de la matrice, l'énergie de coupure est l'énergie cinétique la plus élevée des ondes planes incluses dans la sommation des états propres de K-S. Ayant réduit le problème de la résolution de l'équation K-S à celle de calculer un certain nombre de fonctions d'ondes électroniques dans une maille unitaire, nous sommes maintenant confrontés au problème de la résolution du problème électronique pour un nombre infini d'états de Bloch: il y a n points \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin (Cellule primitive en espace réciproque) du réseau périodique. Il existe des vecteurs \mathbf{k} proches qui mènent la même information que les états de Bloch, permettant de reproduire la propriété physique désirée à la précision de calcul désirée en utilisant la fonction d'onde au point n \mathbf{k} de la zone de Brillouin [24, 49].

II.3.3 Les points \mathbf{k} et la zone de Brillouin :

A partir des propriétés symétriques de la fonction d'onde, il est clair qu'il existe des classes de \mathbf{k} points dans lesquelles la fonction d'onde et le facteur de phase sont en phase avec la périodicité de la maille unitaire du solide. Afin de déterminer les vecteurs de réseau réciproques d'une telle cellule, nous avons besoin d'un ensemble de trois plus petits \mathbf{k} points indépendants, donc aussi pour les vecteurs des mailles primitifs. Si Ω est le volume de la maille unitaire, la première zone de Brillouin est donnée par

$$\Omega_R = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \dots\dots\dots (II.59)$$

Monkhorst-Pack [50] et Chadi et Cohen [51] ont mis au point une méthode précise d'échantillonnage de la zone de Brillouin. En utilisant l'une de ces méthodes, nous pouvons obtenir une meilleure approximation du potentiel de l'énergie électronique totale d'un semiconducteur ou d'un isolant en calculant leurs états électroniques sur un très petit nombre de points k . Il est cependant plus difficile de calculer l'énergie totale et le potentiel électronique si le système est métallique en raison d'un ensemble dense de points k nécessaires pour définir la surface de Fermi [21].

II.3.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En DFT, il existe plusieurs méthodes pour résoudre les équations de Kohn-Sham et déterminer la structure électronique du matériau. Les méthodes basées sur un ensemble de base peuvent être classées en trois approches principales pour calculer l'équation de type Schrödinger [52]: les ondes planes, les orbitales atomiques localisées et les méthodes de sphères atomiques. Les ondes planes jouent un rôle important dans toutes les méthodes largement utilisées, et sont toujours la base de choix pour de nombreux nouveaux développements. Les méthodes des sphères atomiques sont des approches efficaces. L'efficacité provient de la représentation des caractéristiques atomiques, qui varient rapidement à la proximité de chaque noyau et entre les atomes. Près du noyau, les ensembles de base sont présentés comme des fonctions lisses qui sont "augmentées" près de chaque noyau en résolvant l'équation de Schrödinger dans la sphère à chaque énergie, puis l'associent à la fonction d'onde externe, généralement plane. Ensuite, la l'approximation qui s'appelle la méthode des ondes planes augmentées "Augmented Plane Wave" (APW). Cette approche a été introduite par Slater en 1937 [53]. Les états propres d'une équation de Schrödinger à particule indépendante sont étendus en termes de fonctions de base, chacune étant représentée selon deux régions caractéristiques illustrées par

la figure II.1. La région autour de chaque atome de la figure II.1 est présentée comme une sphère, ou "Muffin-tin", où le potentiel autour de chaque atome est similaire au potentiel de l'atome. D'autre part, le potentiel est lisse dans la région interstitielle entre les atomes. Une approche consiste à étendre la fonction d'onde à un électron inconnue $\psi(\mathbf{r})$ dans un ensemble de fonctions de base prédéfinies $\varphi(\mathbf{r})$. Une expression assez générale pour une telle description, pour un système de translation symétrique avec le vecteur de réseau réciproque \mathbf{G} et le vecteur de Bloch \mathbf{k} , serait

$$\psi_{\mathbf{v},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{\mathbf{v}j\mathbf{k}} \varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{(II.60)}$$

où \mathbf{v} est un indice de bande, la somme sur j est finie en pratique et l'ensemble des fonctions $\{\varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ n'est en général ni orthonormé ni complet à moins que des ondes planes ne soient utilisées comme base

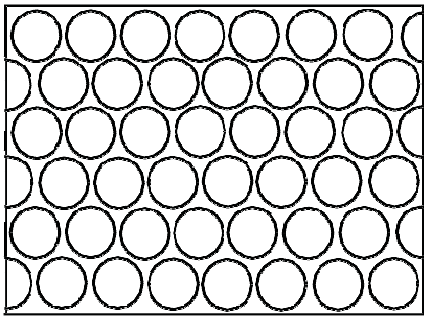


Figure II.2 : Division du cristal d'un solide dans la méthode APW. Les sphères de muffin-tin (MT) sont entourées par la région interstitielle.

Les coefficients de dilatation $C_{ij\mathbf{k}}$ sont déterminés à partir de l'équation séculaire, via le principe de Rayleigh-Ritz [54]:

$$\sum_j [H_{jj'}(\mathbf{k}) - \epsilon_{\mathbf{v}\mathbf{k}} S_{jj'}(\mathbf{k})] C_{\mathbf{v}j\mathbf{k}} = 0 \dots \dots \dots \text{(II.61)}$$

où
$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{\uparrow(\downarrow)} \right] \varphi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r \dots \dots \dots \text{(II.62)}$$

sont les éléments de la matrice de Hamilton et

$$S_{jj'}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r \dots \dots \dots \text{(II.63)}$$

sont les éléments de matrice que l'on appelle chevauchement. Les intégrales sont évaluées sur le volume de la maille unitaire (Ω). Le type de fonctions $\{\varphi_{jk}\}$ choisi, dépend ou non de l'énergie, détermine la solution détaillée de l'équation séculaire. Les valeurs propres découlent toujours de la condition

$$\det | H_{jj'}(\mathbf{k}) - \epsilon_{\nu\mathbf{k}} S_{jj'}(\mathbf{k}) | = 0 \dots\dots\dots (II.64)$$

Si les ondes planes sont choisies comme fonctions de base. Ils sont orthogonaux, diagonaux et description et la mise en œuvre de méthodes basées sur les ondes planes est plutôt simple en raison de leur simplicité.

La méthode APW est une approche puissante mais nécessite une solution sur des équations non linéaires en raison de la correspondance entre les fonctions augmentées des ondes planes. Ce problème est expliqué dans la section suivante, et il sera montré comment il est utile de linéariser les équations autour des énergies de référence, que l'on peut résoudre ce problème et obtenir une solution sur les équations linéaires. L'un des résultats les plus importants de la linéarisation (L) est les méthodes de développement comme la méthode LAPW [55] et la méthode des orbitales de Muffin-tin linéarisées «Linear Muffin-tin Orbital Method» (LMTO) [56].

II.3.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans l'approche APW, les ondes planes qui résolvent l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant sont utilisées dans la région interstitielle, tandis que les harmoniques sphériques fois une fonction radiale, vient de la solution de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique à l'intérieur du muffin-tin. Les fonctions d'onde à une seule particule $\psi_{i, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont étendues en fonction des fonctions de base suivantes :

$$\varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \text{intrstitial region} \\ \sum_{lm} A_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \mu_l(\mathbf{r}|\mathbf{E}_l) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \text{muffin-tin sphere } \mu \end{cases} \dots (II.65)$$

où k est le vecteur de Bloch, G est un vecteur de réseau réciproque, L abrégé les nombres quantiques l et m et μ_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale à l'énergie E_l qui correspond à la valeur propre de la fonction d'onde décrite avec ces fonctions de base:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \varepsilon_{vk} \right\} r u_l(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.66})$$

E_l est un paramètre d'énergie et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel.

Les coefficients $A_L^{\mu G}(k)$ sont déterminés à partir de l'exigence que la valeur des fonctions d'onde, qui doit être continue à la limite des sphères de Muffin-tin.

Dans ce contexte, les APW forment un ensemble de fonctions de base continues qui couvrent tout l'espace, où chaque fonction consiste en une onde plane dans la région interstitielle plus une somme de fonctions, qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger à un ensemble angulaire donné. l, m est le nombres quantiques de quantité de mouvement d'énergie E , à l'intérieur des sphères de Muffin-tin.

Malheureusement, il la base APW n'offre pas suffisamment de liberté variationnelle si les E_l sont maintenus fixes. Une description précise ne peut être obtenue que si elles sont réglées sur les énergies de bande correspondantes. Exiger que les E_l égalent les énergies de la bande, qui ne peuvent plus être déterminées par une simple diagonalisation de la matrice Hamiltonienne. Puisque les u_l dépendent des énergies de la bande, la solution de l'équation séculaire devient un problème non linéaire, qui est beaucoup plus exigeant sur le plan des calculs qu'un problème séculaire. Il est difficile d'étendre la méthode APW au-delà de l'approximation du potentiel moyen sphérique de Muffin-tin, car dans le cas d'un potentiel général, le choix optimal de E_l n'est plus l'énergie de la bande. Pour un choix donné de E_l , les fonctions radiales u_l s'annulent au rayon Muffin-tin, les conditions aux limites sur les sphères ne peuvent pas être satisfaites, c'est-à-dire que les ondes planes et les fonctions radiales se découplent. Cela peut causer des difficultés numériques si u_l devient très petit à la limite de la sphère.

Un terme supplémentaire a été introduit dans la base au sein des sphères de Muffin-tin dans une méthode appelée méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [57]. Le supplément assez de liberté variationnelle est ajouté à la base, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de définir que l'énergie E_l égale à l'énergie de la bande. Ceci est fait en incluant la dérivée de la solution radiale de l'équation de Schrödinger par rapport à l'énergie. La construction peut alors être considérée comme une linéarisation de la méthode APW. En APW, les u_l dépendent des énergies de la bande et peuvent donc être compris comme des fonctions de r et ϵ . Par conséquent, u_l peut être élargi en une série de Taylor autour de E_l ,

$$u_l(\epsilon, r) = u_l(E_l, r) + \dot{u}_l(E_l, r) (\epsilon - E_l) + O[(\epsilon - E_l)^2] \dots \dots \dots (II.67)$$

ici \dot{u}_l désigne la dérivée d'énergie de u_l , $\partial u_l(\epsilon, r) / \partial \epsilon$, et $O[(\epsilon - E_l)^2]$ désigne des erreurs qui sont quadratiques dans la différence d'énergie. Par conséquent, une erreur d'ordre $(\epsilon - E_l)^2$ dans la fonction d'onde est introduite dans La méthode LAPW. Selon le principe variationnel, l'erreur dans les énergies de bandes calculées est de l'ordre $(\epsilon - E_l)^4$. En raison de cet ordre élevé, la linéarisation fonctionne très bien même sur des régions énergétiques plutôt larges. Un seul ensemble de paramètres d'énergie est suffisant pour la totalité de la bande de valence dans la plupart des cas. Parfois, la région d'énergie doit être divisée en deux (très rarement plus) fenêtres avec des ensembles distincts de paramètres d'énergie. Les fonctions de base LAPW sont de la forme

$$\varphi_G(\mathbf{k}, r) = \begin{cases} e^{i(G+k).r} & \text{intrstitial region} \\ \sum_L [A_L^{\mu G}(\mathbf{k})\mu_l(r) + B_L^{\mu G}(\mathbf{k})\dot{\mu}_l(r)] Y_L(\hat{r}) & \text{muffin-tin sphere } \mu \end{cases} \dots \dots (II.68)$$

avec le terme supplémentaire $B_L^{\mu G}(\mathbf{k})\dot{\mu}_l(r)] Y_L(\hat{r})$ par rapport à la méthode APW. Le coefficient supplémentaire est déterminé en exigeant que non seulement la valeur des fonctions de base, mais aussi leurs dérivées par rapport à r soient continues aux limites de la sphère. En tout cas est utile d'exiger une normalization

$$\langle u_l | u_l \rangle = \int_0^{R_{MT}} u_l^2(r) r^2 dr = 1 \dots\dots\dots (II.69)$$

ici, R_{MT} est le rayon de la sphère Muffin-tin. En prenant la dérivée de (II.69) par rapport à l'énergie, on peut facilement montrer que u_l et μ_l sont orthogonaux.

μ_l est calculé à partir d'une équation de type Schrödinger, dérivée en prenant la dérivée d'énergie de (II.66),

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_L \right\} \mu_l(r) = r u_l(r) \dots\dots\dots (II.70)$$

Cependant, la solution de cette équation doit être orthogonale à u_l , puisque toute combinaison linéaire de μ_l et u_l résout aussi l'équation. Une fois les u_l et μ_l orthogonaux, les fonctions de base à l'intérieur des sphères forment un ensemble de base complètement orthogonale, puisque les fonctions angulaires $Y_{lm}(\hat{r})$ sont également orthogonales. Cependant, les fonctions LAPW ne sont généralement pas orthogonales aux états du noyau, qui sont traités séparément dans la méthode LAPW. Ce fait peut causer des problèmes en présence d'états de base élevés. Une discussion détaillée de ces problèmes et des stratégies pour les contourner peut être trouvée dans le livre de Singh [58], qui inclut un examen très complet de nombreux aspects de la méthode LAPW.

Avec la construction de la base LAPW, les difficultés de calcul de la méthode APW sont résolues bien que nous perdions en précision. Comme il n'est plus nécessaire de définir les paramètres d'énergie égaux aux énergies de la bande, cette dernière peut être déterminée par une seule diagonalisation de la matrice Hamiltonienne. La méthode LAPW peut être étendue aux potentiels de Muffin-tin non sphériques avec peu de difficulté, car la base offre suffisamment de liberté variationnelle. Cela conduit alors à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW). Si u_l est nul à la limite de la sphère, sa dérivée radiale et μ_l sont en général non nulles. Ensuite, les conditions aux limites peuvent toujours être satisfaites.

La non-linéarité inhérente à la méthode APW ne peut être contournée qu'aux dépens d'un plus grand problème de valeurs propres, parce que l'exigence

de dérivées continues de R_{MT} rend le décalage de base. Au sein de LAPW (et également dans APW) les fonctions de base dans l'interstitiel sont représentées par des ondes planes. Les fonctions à l'intérieur des sphères de Muffin-tin sont couplées aux ondes planes via les conditions aux limites, et ne peuvent être modifiées indirectement que par une variation des coefficients des ondes planes.

Clairement, avec un nombre fini d'ondes planes, au maximum le même nombre de fonctions à l'intérieur des sphères peut être varié indépendamment. Donc, pour utiliser la liberté extra-variationnelle que l'ensemble de base LAPW permet par rapport à la base APW, c'est-à-dire pour faire varier les u_l et les μ_l indépendamment, il faut utiliser plus d'ondes planes.

II.3.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

avec potentiel complet (FP-LAPW) :

Dans les anciennes applications des méthodes APW et LAPW, le potentiel dans la cellule unitaire $V(r)$ a été approché par

$$V(r) = \begin{cases} V_1^0 = \text{const} & \text{interstitial region} \\ V_{MT}^0(r) & \text{muffin-tin spheres} \end{cases} \dots\dots\dots (II.71)$$

Utiliser un potentiel constant dans la région interstitielle et un potentiel sphérique symétrique à l'intérieur de chaque sphère. La méthode LAPW donne des résultats précis (énergies) pour les systèmes métalliques. Pour les cristaux à structure ouverte comme les silicides, les pérovskites et les surfaces, les restrictions sur le potentiel (ce qu'on appelle les approximations de forme) deviennent difficiles à justifier. La méthode LAPW avec potentiel complet «Full Potential» (FP-LAPW) [55, 59] n'est proposée par aucune approximation dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères de Muffin-tin. Le potentiel interstitiel constant V_1^0 est remplacé par le potentiel déformé $\sum_G V_l^G e^{iGr}$ et au potentiel sphérique de Muffin-tin les termes non-sphériques sont ajoutés,

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_l^G e^{iGr} & \text{intrstitial region} \\ \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(\hat{r}) & \text{muffin-tin sphere } \mu \end{cases} \dots\dots\dots (II.72)$$

La densité de charge, $\rho(\mathbf{r})$, est représentée de la même manière que le potentiel:

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_G n_V^G e^{iG\mathbf{r}} & \text{intrstitial region} \\ \sum_L n_{MT}^L(r) Y_L(\hat{r}) & \text{muffin-tin sphere } \mu \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.73})$$

Les fonctions d'onde entre les ondes planes dans la région interstitielle et les sphères de Muffin-tin sont différentes. Cela signifie qu'ils doivent être appariés de manière à ce que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux limites de la sphère. Au sein de la FP-LAPW, les fonctions d'onde d'électrons sont développées différemment dans la région interstitielle et dans les sphères de Muffin-tin. Chaque fonction de base consiste en une onde plane dans l'interstitiel, qui est adaptée aux fonctions radiales et aux harmoniques sphériques des sphères de Muffin-tin.

Les coefficients, $A_L^{\mu G}(\mathbf{k})$ et $B_L^{\mu G}(\mathbf{k})$ dans l'équation (II.66), de la fonction à l'intérieur des sphères sont déterminés à partir de l'exigence que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux limites de la sphère. Ces coefficients jouent un rôle important. Dans cette section, nous discuterons donc de la façon dont les conditions d'appariement peuvent être résolues et des propriétés qu'elles induisent. Dans de nombreux systèmes où la méthode FP-LAPW peut être appliquée, certains atomes sont équivalents en symétrie, c'est-à-dire. Ces atomes peuvent être mappés les uns sur les autres par une opération de groupe d'espace $\{R | \tau\}$. Un tel groupe d'atomes est appelé un type d'atome, représenté par l'un des atomes. Soit $\{R^\mu | \tau^\mu\}$ l'opération qui mappe l'atome μ sur son représentant. On peut maintenant affecter à cet atome une trame de coordonnées locale S^μ , où l'origine de S^μ est à la position des atomes p^μ . L'espace locale est choisie de sorte que les vecteurs unitaires de la espace locale S^μ soient mappés sur ceux de l'espace globale par R^μ ($R^\mu S^\mu = S^g$). l'espace locale de l'atome représentatif S^α est seulement traduite par rapport à la trame globale, c.-à-d. la même rotation R^μ met S^μ sur S^α [60].

Le potentiel (et d'autres quantités) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin peut maintenant être écrit en termes de système de coordonnées local. En raison de la symétrie, nous trouvons $V_{MT^\alpha}(r^\alpha) = V_{MT^\mu}(r^\mu)$, où r^α et r^μ sont étendus en termes des espaces locales S^α et S^μ , respectivement. Par conséquent, les fonctions radiales $u_l(r)$ et les matrices Hamiltoniennes sont les mêmes pour tous les atomes du même type. De cette façon, la symétrie est exploitée pour économiser la mémoire et le temps de calcul (lors du calcul des matrices). Toute onde plane peut être étendue en harmoniques sphériques via l'expansion de Rayleigh [60],

$$e^{ikr} = 4\pi \sum_l i^l j_l(rk) Y_L^*(\hat{K}) Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.74)$$

où $r = |r|$, $K = |K|$ et K abrégie $(G + k)$. Vu l'espace locale K et p^μ apparaissent en rotation, en plus de l'origine de l'espace locale est décalée. Par conséquent, l'onde plane a la forme suivante dans l'image locale :

$$e^{i(R^\mu k)(r+R^\mu P^\mu)} \dots \dots \dots (II.75)$$

Ainsi, l'expansion de Rayleigh de l'onde plane dans la trame locale est donnée par :

$$e^{iK P^\mu} 4\pi \sum_L i^L j_L(rk) Y_L^*(R^\mu \hat{K}) Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.76)$$

L'exigence de continuité des fonctions d'onde à la limite de la sphère conduit à l'équation :

$$\begin{aligned} & \sum_L A_L^{\mu G}(k) u_l(R_{MT^\alpha}) Y_L(\hat{r}) + B_L^{uG}(k) \dot{u}_l(R_{MT^\alpha}) Y_L(\hat{r}) \\ & = e^{iK P^\mu} 4\pi \sum_L i^L j_L(rk) Y_L^*(R^\mu \hat{K}) Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (II.77) \end{aligned}$$

où R_{MT^α} est le rayon Muffin-tin du type d'atome α . La deuxième exigence est que la dérivée par rapport à r , notée $\partial / \partial r = 'est aussi continue$

$$\sum_L A_L^{\mu G}(k) u'_l(R_{MT^\alpha}) Y_L(\hat{r}) + B_L^{uG}(k) \dot{u}'_l(R_{MT^\alpha}) Y_L(\hat{r})$$

$$= e^{iKP^u} 4\pi \sum_L i^L j'_L (rk) Y_L^* (R^\mu \widehat{K}) Y_L (\hat{r}) \dots \dots \dots (II.78)$$

Ces conditions ne peuvent être satisfaites que si les coefficients de chaque harmonique sphérique $Y_L (r)$ sont égaux. La résolution des équations résultantes pour $A_L^{\mu G} (k)$ et $B_L^{\mu G} (k)$ donne :

$$\begin{aligned} \text{➤ } A_L^{\mu G} (k) &= e^{iKP^u} 4\pi \frac{1}{W} i^L Y_L^* (R^\mu \widehat{K}) \\ & [\dot{u}'_L (R_{MT^\alpha}) K j'_L (R_{MT^\alpha} k) - \dot{u}'_L (R_{MT^\alpha}) j_L (R_{MT^\alpha} k)] \dots \dots \dots (II.79) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } B_L^{\mu G} (k) &= e^{iKP^u} 4\pi \frac{1}{W} i^L Y_L^* (R^\mu \widehat{K}) \\ & [u'_L (R_{MT^\alpha}) j_L (R_{MT^\alpha} k) - u_L (R_{MT^\alpha}) k j'_L (R_{MT^\alpha} k)] \dots \dots \dots (II.80) \end{aligned}$$

Le Wronskian W est donné par:

$$W = [\dot{u}'_L (R_{MT^\alpha}) u'_L (R_{MT^\alpha}) - u_L (R_{MT^\alpha}) \dot{u}'_L (R_{MT^\alpha})] \dots \dots (II.81)$$

On peut alors montrer aussi que les fonctions de base FP-LAPW (équ. II.68) peuvent être transformées, pour les systèmes possédant une symétrie d'inversion, sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \varphi_G (k, -r) &= \varphi_G^* (k, r) = \sum_{lm'} e^{-ik(P^\mu)} (-i)^l Y_{lm'} (R^\mu \widehat{K}) Y_{lm'}^* (\hat{r}) \\ & \{A u_l (r) + B \dot{u}_l (r)\} \dots \dots \dots (II.82) \end{aligned}$$

La matrice Hamiltonienne et de chevauchement aura la même propriété que les fonctions de base FP-LAPW dans les systèmes possédant une symétrie d'inversion. Ces deux matrices sont réelles plutôt que complexes hermitiennes. Le Hamiltonien dépend explicitement de r via le potentiel. Les éléments de la matrice sont donnés par :

$$H^{G'G} (k) = \int \varphi_{G'}^* (k, r) H (r) \varphi_G (k, r) d^3r \dots \dots \dots (II.83)$$

substituer $r' = -r$:

$$H^{G'G}(\mathbf{k}) = \int \varphi_{G'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \varphi_G^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r \dots\dots\dots (\text{II.84})$$

où (II.22) et $H(\mathbf{r}) = H(-\mathbf{r})$ ont été utilisés. De plus, l'opérateur Hamiltonien est réel, c'est-à-dire $H(\mathbf{r}) = H^*(\mathbf{r})$. Ainsi, nous obtenons finalement :

$$H^{G'G}(\mathbf{k}) = \int \varphi_{G'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H^*(\mathbf{r}') \varphi_G^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}') d^3r = (H^{G'G}(\mathbf{k}))^* \dots\dots\dots (\text{II.85})$$

La même relation est valable pour la matrice de chevauchement. Parce que les deux matrices sont réelles, cela signifie une grande simplification dans le calcul réel. Ensuite, la diagonalisation d'une matrice hermitienne n'est pas plus difficile que dans le cas réel. Cependant, une multiplication complexe contient quatre multiplications réelles, et la diagonalisation nécessite la plus grande partie du temps de calcul à chaque itération [60].

Bibliographie (Chapitre II)

- [1] Carlsson, J.M., Hellsing, B., Domingos, H.S., Bristowe, P.D.: J. Phys. Cond. Matter 13, 9937 (2001)
- [2] Domingos, H.S., Bristowe, P.D.: Comp. Mat. Sci. 22, 38 (2001)
- [3] Carlsson, J.M.: A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials. PhD thesis, Experimental Physics, School of Physics and Engineering Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg University, (2002)
- [4] Carlsson, J.M., Hellsing, B., Domingos, H.S., Bristowe, P.D.: Phys. Rev. B 65, 205122 (2002)
- [5] Carlsson, J.M.: Comp. Mat. Sci. 22, 24 (2001)
- [6] Carlsson, J.M., Domingos, H.S., Hellsing, B., and Bristowe, P.D.: Interface Sci. 9, 143 (2001)
- [7] Srivastava, G.P.: Theoretical Modeling of Semiconductor Surfaces. World Scientific, Singapore, (1999)
- [8] Kaxiras, E., Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, (2003)
- [9] Kohanoff, J.: Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge University Press, Cambridge, (2006)
- [10] Born, M., Oppenheimer, R.: Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [11] Devreese, J.T., Camp, P.V.: Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter, Plenum Press, New York, (1985)
- [12] Srivastava, G.P., Weaire, D.: Adv. Phys. 36, 463 (1987)
- [13] Hartree, D.R.: Proc. Cam. Phil. Soc. 24, 89 (1928)
- [14] Slater, J.C.: Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
- [15] Srivastava, G.P., Weaire, D.: Adv. Phys. 36, 463 (1987)
- [16] Parr, R.G., Yang, W.: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989)
- [17] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136B, 864 (1964)
- [18] Argaman, N., Makov, G.: Am. J. Phys. 68, 69 (2000)

-
- [19] Dirac, P.A.M.: Proc. Roy. Soc., 123, 714 (1929)
- [20] Moruzzi, V.L., Janak, J.F., and Williams, A.R.: Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York, (1978)
- [21] Zunger, A., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B 16, 2901 (1977)
- [22] Thomas, L. H.: The calculation of atomic fields, in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, pp. 542-548, Cambridge Univ Press, (1927)
- [23] Fermi, E.: Zeitschrift für Physik 48, 73-79 (1928)
- [24] Kohanoff, J.: Electronic structure calculations for solids and molecules. Cambridge University Press, (2006)
- [25] Martin, R.: Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge university press, (2004)
- [26] Dirac, P.: Proc. Cambridge Philos. Soc. 26,376-385 (1930)
- [27] Slater, J. C.: Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [28] Koch, W., Holthausen, M. C., Holthausen, M. C.: A chemist's guide to density functional theory, vol. 2. Wiley-Vch Weinheim, (2001)
- [29] Joubert, D.: Density functionals: theory and applications," in Lecture Notes in Physics, Berlin Springer Verlag, vol. 500, (1998)
- [30] Kohn, W., Sham, L.: Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- [31] Martin, R. M.: Electronic Structure. New York: Cambridge University Press, (2004)
- [32] 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)
- [33] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003)
- [34] Gunnarsson, O., Lundqvist, B.I.: Phys. Rev. B. 13, 4274 (1976)
- [35] Von Barth, U., Hedin, L.: J. Phys. C 5, 1629 (1972)
- [36] Slater, J.C.: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [37] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M.: Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- [38] Ceperley, D.M., Alder, B.J.: Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [39] Painter, G.S.: Phys. Rev. B 24, 4264 (1981)

-
- [40] Langreth, D.C., and Mehl, M.J.: Phys. Rev. Lett. 47, 446 (1981)
- [41] Perdew, J.P.: Phys. Rev. B 33, 8822 (1986)
- [42] Becke, A.D.: Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [43] Perdew, J.P., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K., Pederson, M., Singh, D., Fiolhais, C.: Phys. Rev. B 46, A 6671 (1992)
- [44] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [45] Perdew, J.P., Kurth, S., Zupan, A., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999)
- [46] Vogel, D., Krüger, P., Pollmann, J.: Phys. Rev. B 52, R14316 (1995)
- [47] Vogel, D., Krüger, P., Pollmann, J.: Phys. Rev. B, 54, 5495 (1996)
- [48] Perdew, J.P., Zunger, A.: Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [49] Molepo, M.P.: Computational study of the structural phase transitions and pressure dependent electronic structure of ZnO. PhD thesis, School of Physics, University of the Witwatersrand, (2012)
- [50] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [51] Chadi, D., and Cohen, M.L.: Phys. Rev. B 8, 5747 (1973)
- [52] Martin, R.M.: Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, (2004)
- [53] Slater, J.C.: Phys. Rev. 51, 864 (1937)
- [54] Atkins, P.W.: Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, Oxford, (1983)
- [55] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B 24, 864 (1981)
- [56] Weyrich, K.H.: Phys. Rev. B 37, 10269 (1988)
- [57] Andersen, O.K.: Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [58] Singh, D.: Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer Academic Publishers, Boston-Dordrecht-London, (1994)
- [59] Hamann, D.R.: Phys. Rev. Lett., 212, 662 (1979)
- [60] Al-Zubi, A.: Ab Initio Investigations of Magnetic Properties of Ultrathin Transition Metal Films on 4d Substrates. Forschungszentrum Jülich, Jülich, Volume 16 (2010)

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Détails des calculs :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux à base de tellure de baryum (BaTe) dopé au chrome (Cr) tels que les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé dans notre étude les calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3] introduite dans le code de WIEN2k [4]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA-WC) [5] pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés BaTe et $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Ensuite, nous avons utilisé le potentiel d'échange de Becke-Johnson (TB-mBJ) modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de densité locale [6, 7] pour améliorer les propriétés électroniques et trouver les gaps parfaits des structures de bande de nos composés. Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, dont les sphères atomiques ont un cutoff $l_{max} = 10$, et dans la région interstitielle en série de Fourier, ils sont étendus en ondes planes avec un cutoff $R_{MT} k_{max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [3]. Nous avons traité les états de baryum (^{56}Ba): $6s^2$, de tellure (^{52}Te): $5s^2 4d^{10} 5p^5$ et de chrome (^{24}Cr): $4s^1 3d^5$ comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées. Les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes Ba, Te et Cr ont été choisis à condition que les sphères de Muffin-tin ne se chevauchent pas.

Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du schéma de Monkhorst et Pack [8, 9] de $(4 \times 4 \times 4)$ points k pour les composés BaTe, $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$, et de $(4 \times 4 \times$

3) points k pour le composé Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te. Il convient de noter que le nombre de points k a été réduit dans la structure tétragonale de Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te avec le groupe d'espace de *P4/mmm* No. 123 en raison de son nombre plus petit d'opérations de symétrie par rapport aux structures cubiques de Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te et Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te avec le groupe d'espace de *Pm $\bar{3}$ m* No. 221.

La convergence de chaque calcul self-consistant pour l'optimisation des paramètres structuraux de nos structures nécessite que 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, il nous faut entre sept et onze points spéciaux pour atteindre cette convergence.

Les énergies totales en fonction des volumes ont été ajustées par l'utilisation de l'équation de Murnaghan [10] donnée par la relation III.1 afin de d'optimiser les paramètres structuraux des matériaux BaTe, Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te, Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te et Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te.

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

Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés BaTe, Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te, Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te et Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te sont représentées par la Figure III.1. A partir des courbes de ces figures, nous avons calculé les constantes des réseaux de nos matériaux.

Nous avons calculé les modules de compressibilité (*B*) par l'utilisation de l'expression suivante :

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

Les dérivée des modules de compressibilité (*B'*) ont été trouvées par l'utilisation de la relation suivante :

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

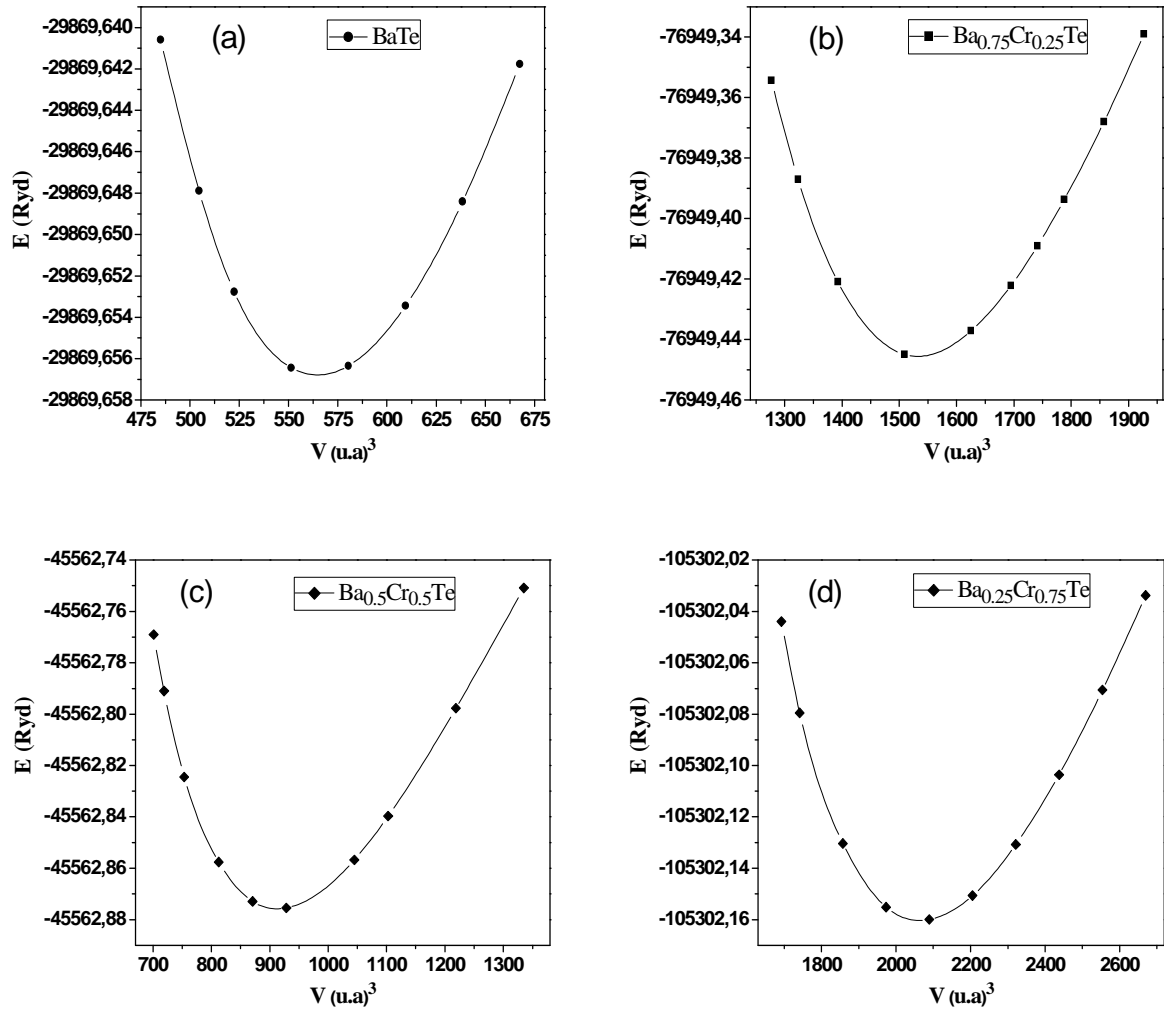


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux BaTe et Ba_{1-x}Cr_xTe. **(a)** BaTe, **(b)** Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te, **(c)** Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te et **(d)** Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te.

III-2 Propriétés structurales :

III-2.1 Présentation des structures BaTe et Ba_{1-x}Cr_xTe :

Le BaTe forme une coordination ionique à fermée qui cristallise dans la phase de type NaCl (B1) dans les conditions ambiantes [11, 12] et possède le groupe d'espace de $Fm\bar{3}m$ No. 225, sa structure conventionnelle a deux types d'atomes tels que le Ba et le Te situés respectivement aux positions

(0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5). Dans la structure Ba_4Te_4 de 8 atomes, nous avons substitué les sites de Ba par un, deux et trois atomes de chrome (Cr) pour créer respectivement les supermailles de $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$ avec la concentration $x = 0.25$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ avec $x = 0.5$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ avec $x = 0.75$. Les supermailles de $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ ont des structures cubiques avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221, tandis que le $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ a une structure tétragonale avec le groupe spatial de d'espace de $P4/mmm$ No. 123. Les structures obtenues de nos composés sont présentés par la Figure III.2. Nous notons que la description des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ et $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ par de petites supermailles introduira nécessairement des effets secondaires sur leurs structures ordonnées. Par conséquent, nos calculs ne sont valables que pour les structures ordonnées proches des stoechiométries ordonnées des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ et $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$.

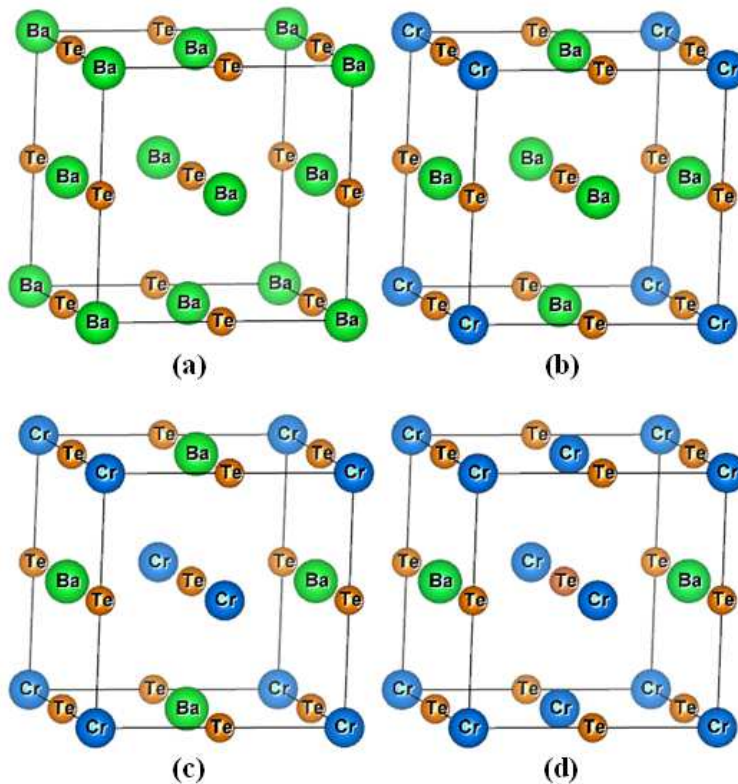


Figure III.2 : Structures cristallines des matériaux BaTe et $Ba_{1-x}Cr_xTe$.

(a) BaTe, **(b)** $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, **(c)** $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ et **(d)** $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$.

III.2.2 Paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux de BaTe et Ba_{1-x}Cr_xTe ont été déterminés à partir de l'ajustement de la variation des énergies totales en fonction des volumes par l'équation de Murnaghan [10]. Les résultats trouvés tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivés (B') de BaTe et Ba_{1-x}Cr_xTe aux différentes concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 par l'approximation GGA-WC [5], avec d'autres résultats théoriques [13-16] et expérimentaux [17] sont donnés dans le Tableau III.1.

Tableau III -1 :

Les paramètres structuraux calculés tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de BaTe et Ba_{1-x}Cr_xTe aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 de Cr.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
This work				GGA-WC
BaTe	6.944	31.89	4.56	
Ba _{0.75} Cr _{0.25} Te	6.735	33.51	5.02	
Ba _{0.5} Cr _{0.5} Te	6.457	38.27	5.47	
Ba _{0.25} Cr _{0.75} Te	6.073	50.66	6.42	
Autre calculs				
BaTe	6.934 [13]	28.81 [13]	5.191 [13]	GGA-WC
	6.955 [14]	30.91 [14]	4.012 [14]	GGA-WC
	7.075 [15]	27.04 [15]	4.63 [15]	GGA-PBE
	7.0667 [16]	28.5384 [16]	4.0526 [16]	GGA-PBE
	6.8690 [16]	35.3052 [16]	4.4247 [16]	LDA
	7.005 [17]	29.4 [17]	7.4 [17]	Experimental

Les constantes obtenues a et B de BaTe sont en bon accord avec les données expérimentaux [17] et les calculs théoriques récents [13, 14] trouvés par la même approximation GGA-WC [5]. En outre, les résultats de ces paramètres sont meilleurs par rapport aux les récents calculs [15, 16] trouvés par l'approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof

(GGA-PBE) [18] et l'approximation de densité locale (LDA) de la paramétrisation de Teter et Pade [19]. Cela est dû à la performance du potentiel d'échange GGA-WC pour l'optimisation des propriétés structurales.

Pour le système dopé $Ba_{1-x}Cr_xTe$, la constante du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'atome de chrome (Cr) en raison de la différence entre les rayons ioniques de l'atome de Ba et de l'impureté de Cr substituée. Par conséquent, le $Ba_{1-x}Cr_xTe$ devient dur quand la concentration de Cr augmente. Nous avons constaté qu'il n'y a pas de calculs expérimentaux et théoriques dans la littérature sur les paramètres structuraux des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ et $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ afin de les comparés avec nos résultats.

III.3 Propriétés électroniques et performances demi-métallique des matériaux BaTe $Ba_{1-x}Cr_xTe$:

Nous avons calculé les structures de bande et les densités d'états électroniques (DOS) en spin polarisé des matériaux BaTe et $Ba_{1-x}Cr_xTe$ en utilisant les constantes de réseau optimisées. Premièrement, nous avons utilisé l'approximation GGA-WC [5] pour calculer les structures électroniques de nos composés. Ensuite, nous avons amélioré les gaps des structures électroniques par l'approche TB-mBJ [6, 7].

III.3.1 Structures de bandes :

Les structures de bandes en spin polarisé des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 trouvés par l'approximation GGA-WC sont montrées respectivement par les Figure. III.3, 4, 5 et 6 et par le potentiel TB-mBJ sont présentées respectivement par les Figures III.7, 8, 9 et 10. Les Figures III.3 et III.7 montrent que les spins majoritaires et minoritaires de BaTe ont des structures de bandes semiconductrices similaires caractérisés

par une bande interdite indirecte ($E^{\Gamma X}$) située entre les points de haute symétrie Γ et X.

Les autres Figures des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ pour toutes les concentrations révèlent un caractère demi-métallique résultant de la nature métallique des spins majoritaires et de la bande interdite des spins minoritaires. Les bandes des spins minoritaires de $Ba_{1-x}Cr_xTe$ montrent deux types de bandes interdites (gaps), tels que le gap demi-métallique ferromagnétique (DMF) direct et le gap demi-métallique (DM). Le gap demi-métallique est de type direct, il est situé au point de haute symétrie Γ entre le maximum de bande de valence (MBV) et le minimum de bande de conduction (MBC). Le gap demi-métallique est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires (*minoritaires*) par rapport au niveau de Fermi, et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des bandes de valence des spins majoritaires (*minoritaires*) [20, 21]. Ce facteur décrit la bande interdite d'énergie minimale pour une excitation de spin (spin-flip) nécessaire pour créer un trou ou un électron dans les spins minoritaires [22, 23, 24].

Les résultats de la bande interdite indirecte ($E^{\Gamma X}$) de BaTe, les gaps DMF (G_{DMF}) et les gaps DM (G_{DM}) de $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux différentes concentrations trouvés par l'utilisation des potentiels d'échange GGA-WC et TB-mBJ avec d'autres calculs théoriques [13-16] et expérimentaux [25, 26] sont données dans le Tableau III.2. Nous remarquons le bon accord entre notre résultat de $E^{\Gamma X}$ de BaTe et les calculs de refs. [13, 14] par les mêmes approches GGA-WC et TB-mBJ. Egalement, notre valeur de $E^{\Gamma X}$ trouvé avec le TB-mBJ est meilleur que les autres calculs des références [15, 16] par l'utilisation des approximations GGA-PBE [18] et LDA [19].

Nous remarquons que nos calculs des gaps $E^{\Gamma X}$, G_{DMF} et G_{DM} trouvés avec TB-mBJ sont supérieurs à ceux de GGA-WC car le potentiel de corrélation d'échange semi-local TB-mBJ est capable de fournir des bandes interdites parfaites comparées à la LDA et aux différentes versions d'approximations de GGA pour les semiconducteurs et les isolateurs [7, 13, 14]. En outre, nous interprétons la diminution du gap demi-métallique ferromagnétique avec l'augmentation de la concentration de chrome (Cr) dans les matériaux dopés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ par l'élargissement des états 3d des impuretés de Cr dans le gap.

Tableau III.2 :

Les calculs du gap indirect de BaTe et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires de $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) de Cr.

Composé	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	$E^{\Gamma X}$ (eV)	Méthode	Caractère
This work				GGA-WC	
BaTe			1.455		
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$	1.491	0.136			HMF
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$	1.298	0.282			HMF
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$	0.816	0.360			HMF
This work				TB-mBJ	
BaTe			2.256		
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$	2.167	0.329			HMF
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$	1.923	0.435			HMF
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$	1.250	0.469			HMF
Autres calculs					
BaTe			1.325 [13], 1.822 [14]	GGA-WC	
			1.656 [15], 1.6516 [16]	GGA-PBE	
			1.3649 [16]	LDA	
			2.453 [13], 2.254 [14]	TB-mBJ	
			2.365 [15]		
			3.08 [25], 3.1 [26]	Expérimentale	

Nous avons constaté que nos composés dopés sont caractérisés par un caractère demi-métallique ferromagnétique avec des larges gaps demi-métalliques de 0.329, 0.435 et 0.469 eV pour $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, respectivement. Par conséquent, nous pouvons prédire que ces matériaux sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique.

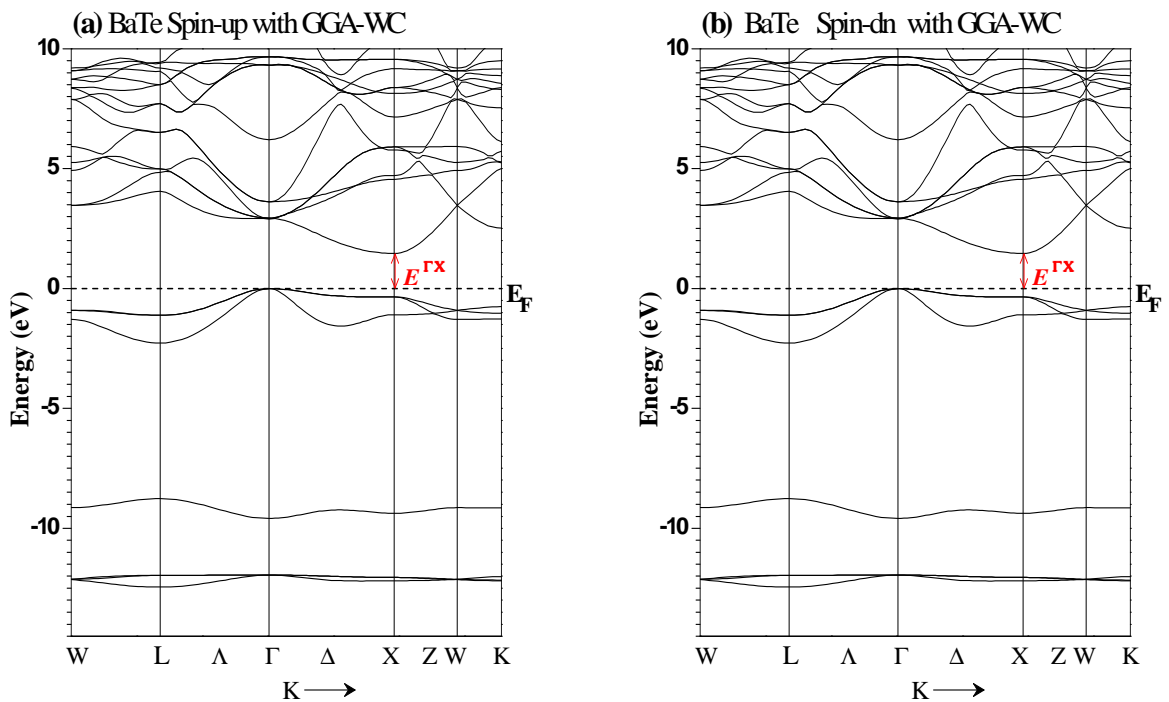


Figure III.3 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de BaTe avec GGA-WC.

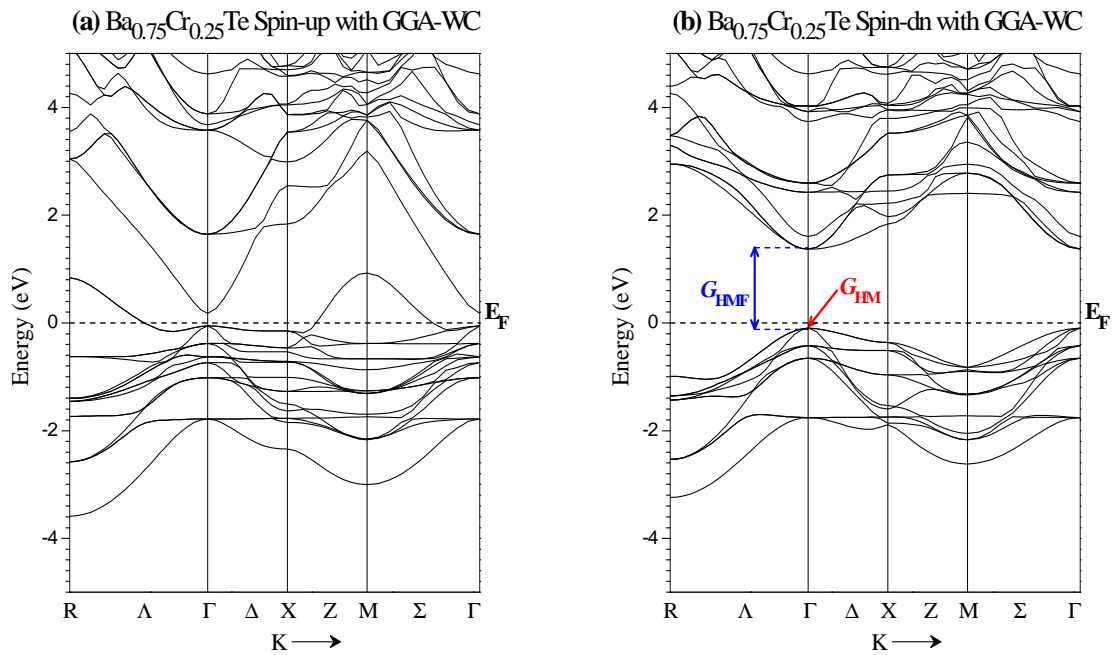


Figure III.4 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ avec GGA-WC.

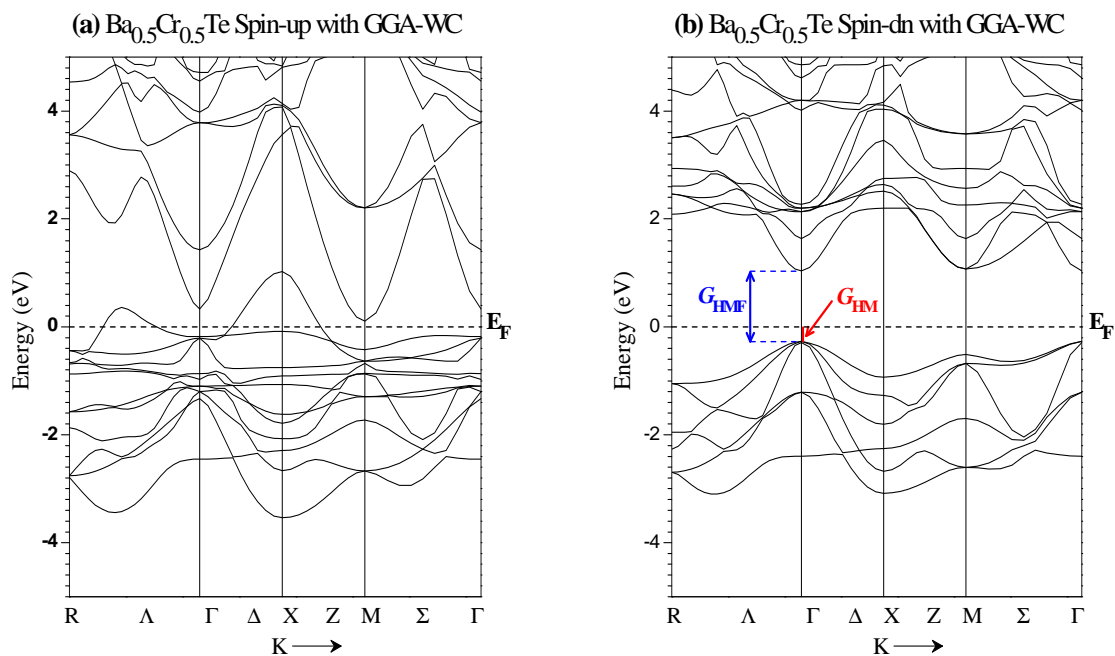


Figure III.5 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ avec GGA-WC.

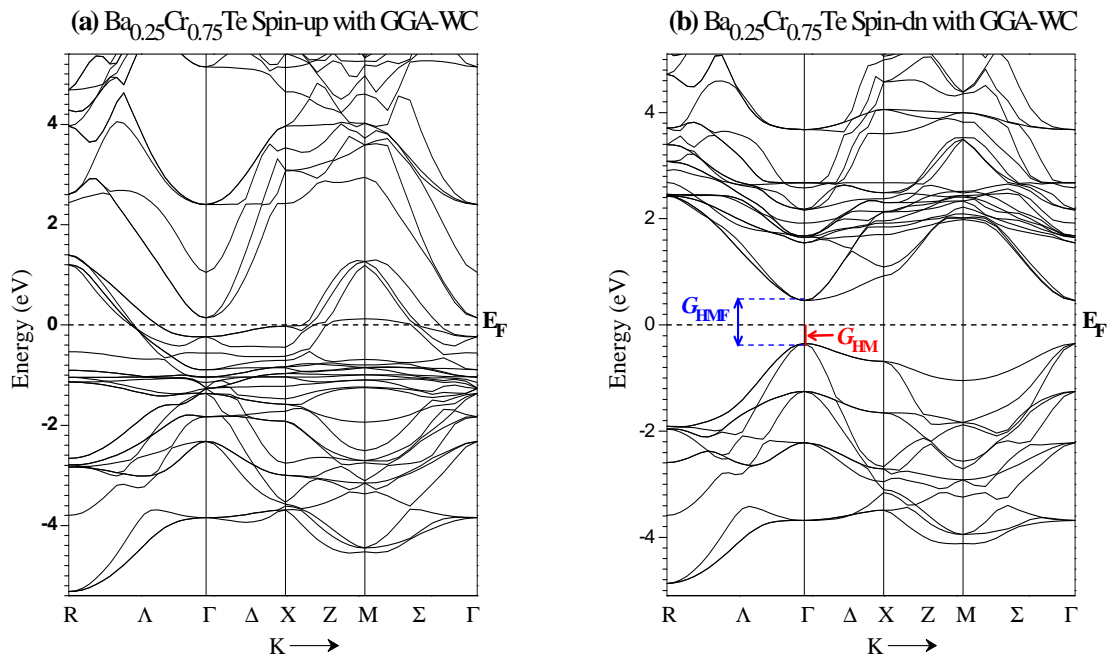


Figure III.6 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ avec GGA-WC.

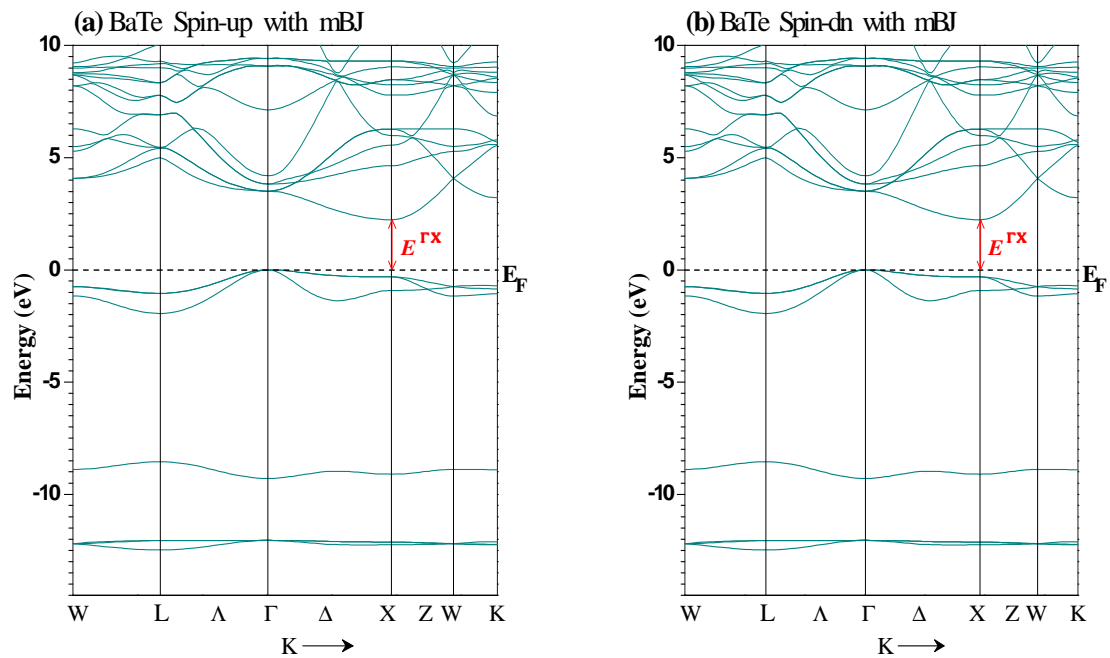


Figure III.7 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de BaTe avec TB-mBJ.

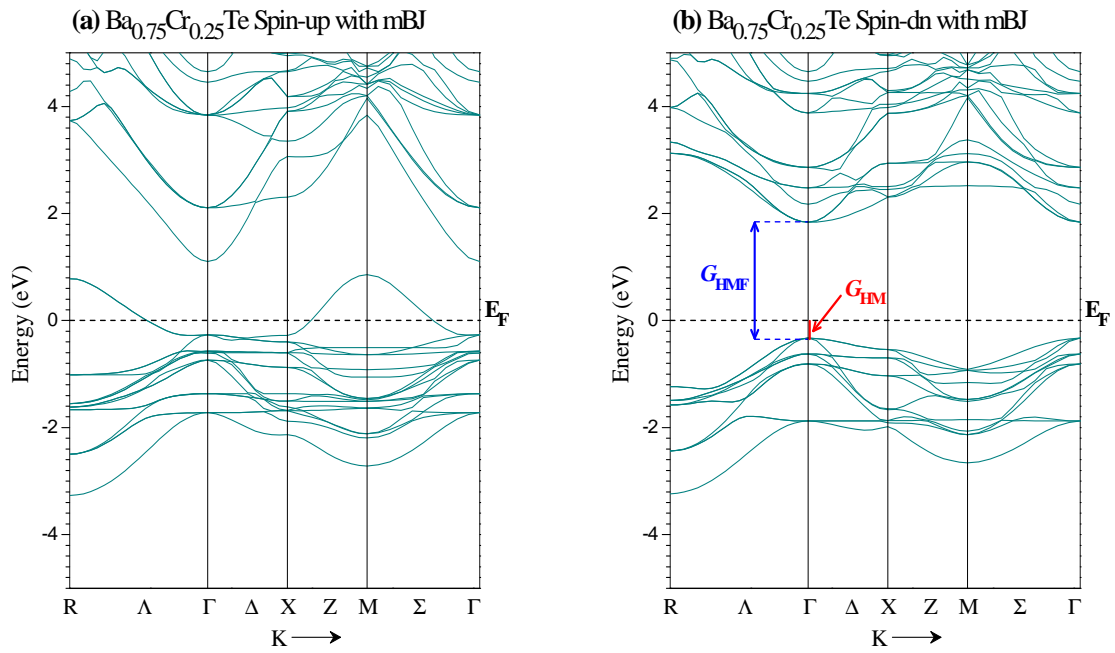


Figure III.8 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ avec TB-mBJ.

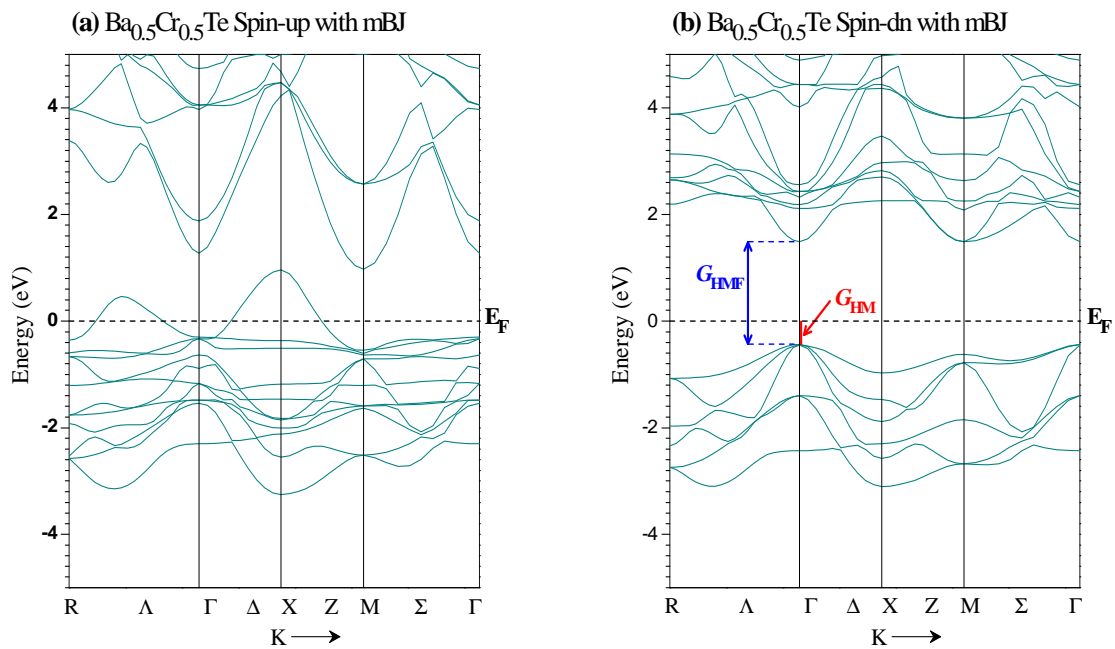


Figure III.9 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ avec TB-mBJ.

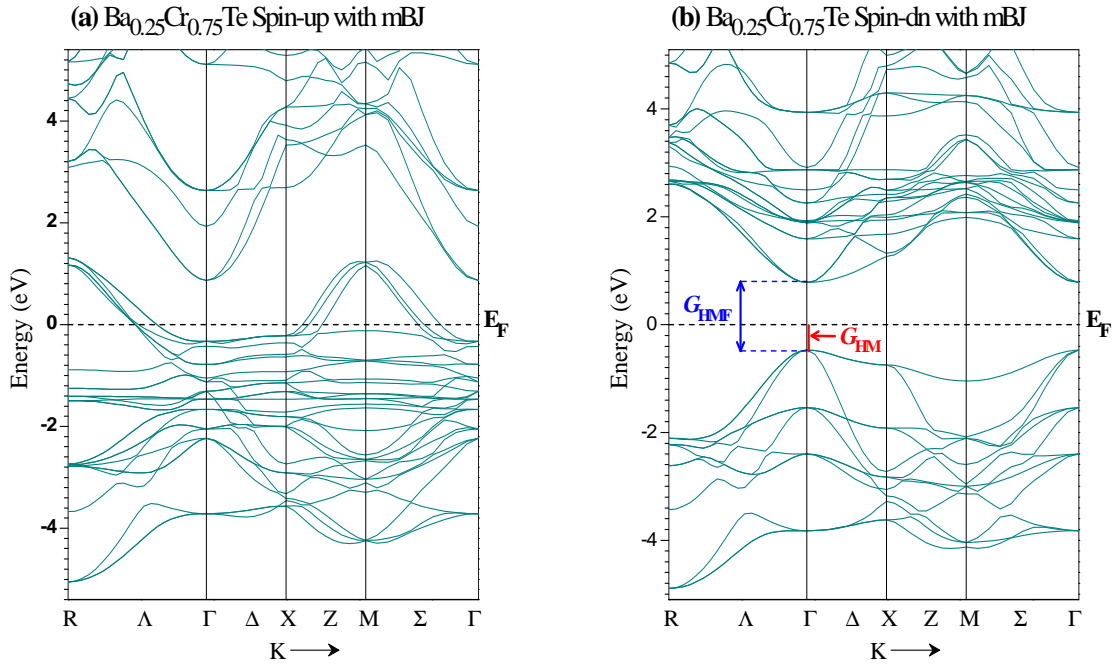


Figure III.10 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te avec TB-mBJ.

III.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :

La contribution de la DOS autour du niveau de Fermi (E_F) détermine la nature métallique ou semi-conductrice d'un matériau et sa polarisation. La polarisation de spin (P) d'un matériau résulte de la différence de contribution des densités d'états des spins majoritaires $N_{\uparrow}(E_F)$ et des spins minoritaires $N_{\downarrow}(E_F)$ autour du niveau de Fermi de E_F , elle est définie par l'expression suivante [27]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles en spin polarisé des composés Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te, Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te et Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te sont présentées par les Figures III.11, 12 et 13, respectivement.

Ces figures montrent que les bandes de valences des deux directions de spins sont dominées par une principale contribution des états p de (Te) et 3d de (Cr) et des petite contribution des états p de (Ba) dans les gammes d'énergie de -2.5 à -0.1 eV pour Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te, -2.7 à -0,6 pour Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te et -3,5 à -0,3 pour Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te. Le champ cristallin généré par l'environnement octaédrique des ions (Te) divise les niveaux 3d (Cr) en deux types d'états séparés; un triplet des états de basse énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de haute énergie e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques [22, 23] comme le montre la Figure III.11. Pour le Ba_{1-x}Cr_xTe aux différentes concentrations, la nature métallique des spins majoritaires résulte de l'hybridation p-d entre les états p de (Te) et 3d de (Cr) autour de E_F , tandis que les états minoritaires-spin ont un gap. Par conséquent, les composés Ba_{1-x}Cr_xTe exhibent un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 %, et ils sont des matériaux potentiels pour des applications de l'électronique de spin.

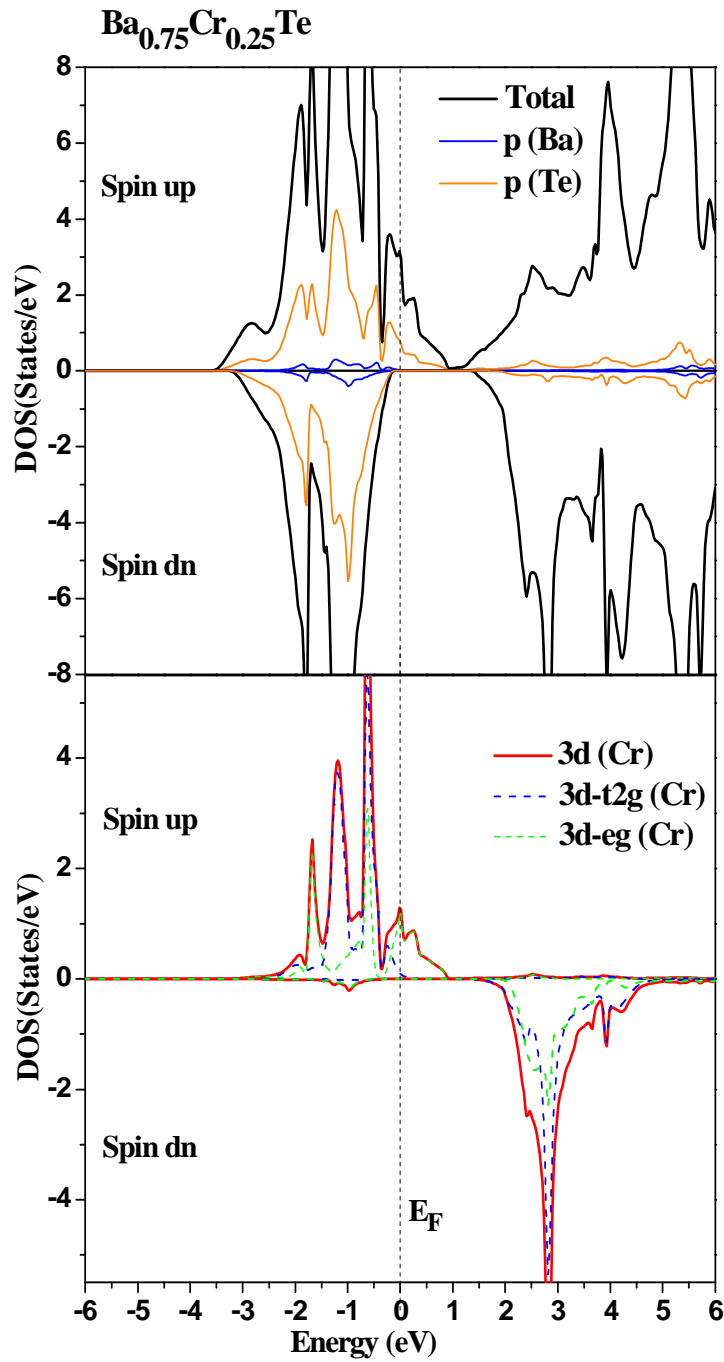


Figure III-11 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$.

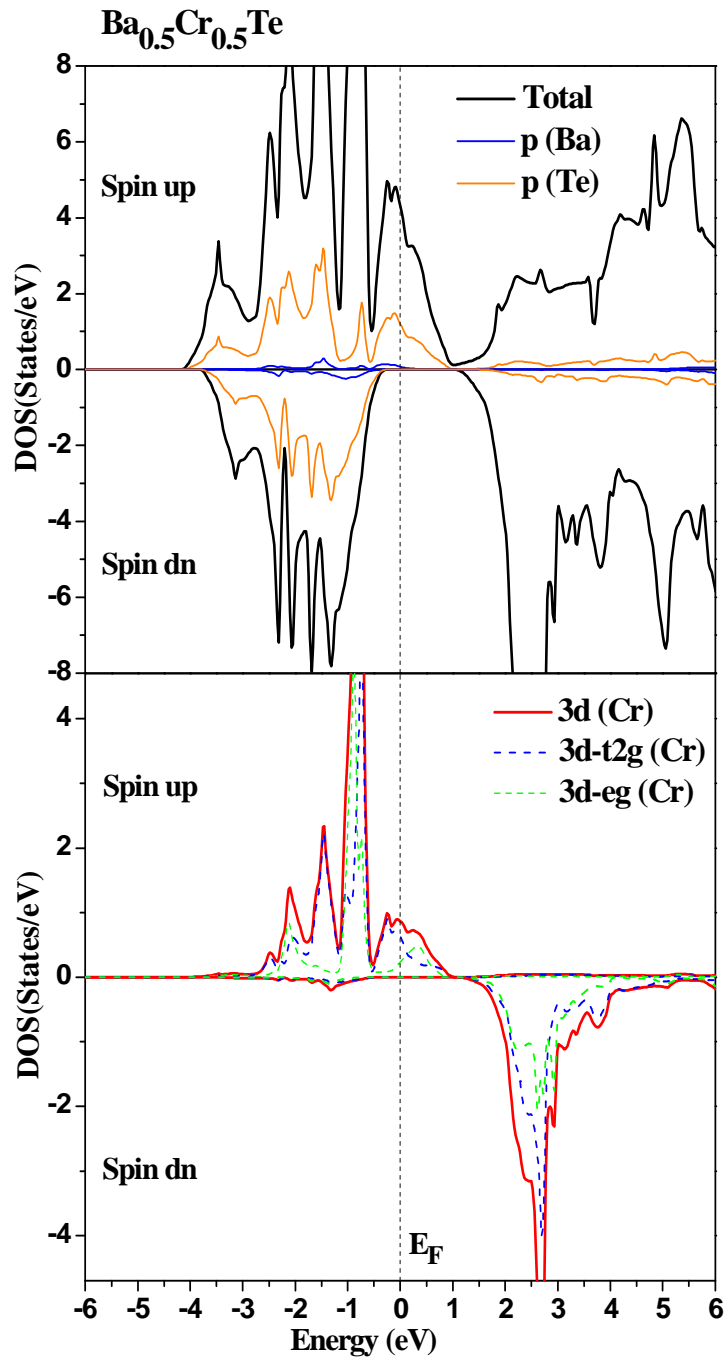


Figure III-12 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te.

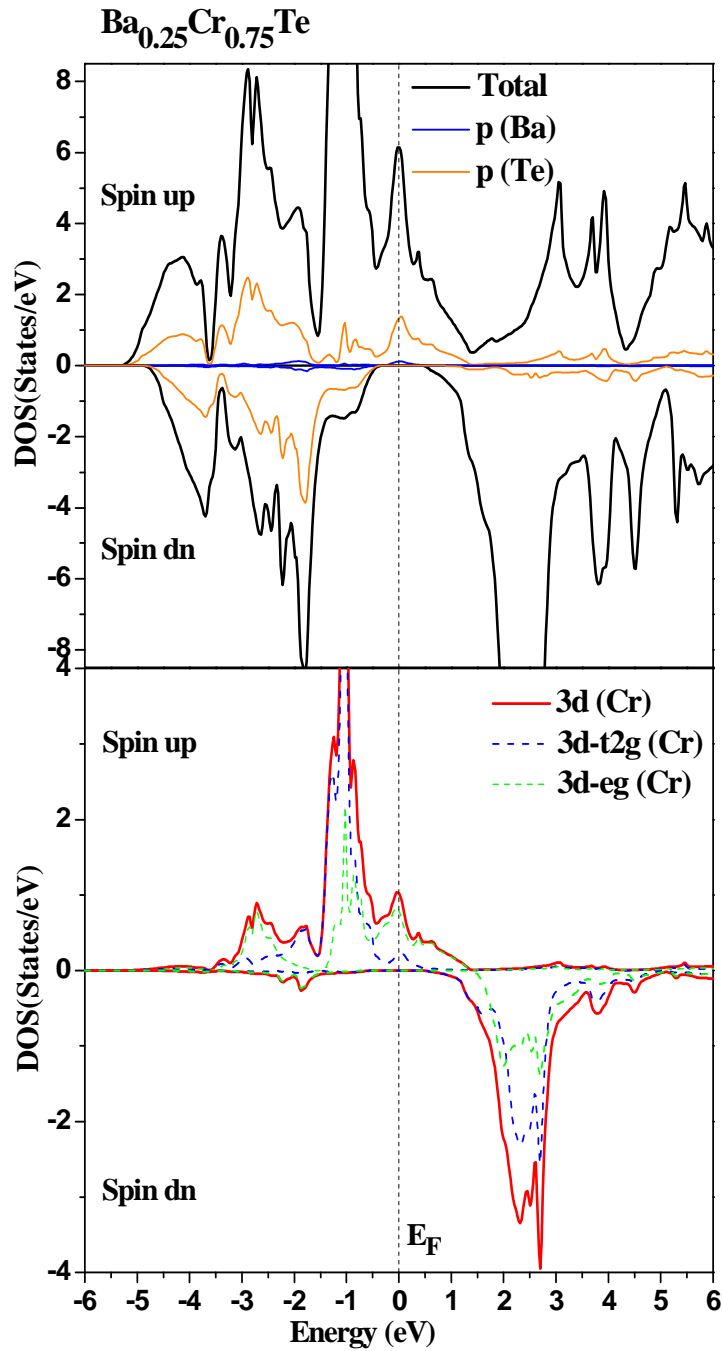


Figure III-13 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

III.4 Moments magnétiques des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$:

Nous pouvons expliquer l'état ferromagnétique dans les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xTe$ par le modèle de médiation par transporteur de Zener [28] car le ferromagnétisme est médié par les porteurs trous accepteur générés par les niveaux partiellement remplis 3d de (Cr). D'autre part, les états 3d de (Cr) partiellement occupés stabilisent la configuration de l'état ferromagnétique [29, 30] associée au mécanisme de double échange [31]. Par conséquent, l'arrangement de l'état ferromagnétique dans les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ est stabilisé par la contribution des mécanismes d'échange p-d et de double échange.

Pour décrire l'effet du mécanisme d'échange p-d sur le comportement magnétique, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et les moments magnétiques locaux par atome de Cr dans les sphères muffin-tin des atomes de Cr, Ba et Te des composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$. Les moments magnétiques totaux et locaux de $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ sont donnés dans le Tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 :

Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 des atomes de Cr.

Composé	Total (μ_B)	Cr (μ_B)	Ba (μ_B)	Te (μ_B)	interstitiel (μ_B)
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$	4	3.996	0.001	-0.261	0.265
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$	4	3.952	0.0005	-0.242	0.290
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$	4	3.788	-0.006	-0.189	0.408

Nous avons trouvé que le moment magnétique total par atome de Cr de chaque composé égal à $4 \mu_B$. Il est formé principalement par le moment magnétique local de l'atome de Cr, sa valeur ($4 \mu_B$) provient des états de spins majoritaires 3d de (Cr), qui sont partiellement remplis par quatre électrons. D'autre part, le moment magnétique prédit de l'atome de Cr est inférieur à la valeur de $4 \mu_B$ et des petits moments magnétiques locaux sont induits sur les sites de Ba, Te et interstitiel due à l'interaction d'échange p-d entre les états p de (Te) et 3d de (Cr). Pour les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les moments magnétiques des atomes de Cr et Te ont les signes opposés, ce qui signifie que l'interaction est anti-ferromagnétique entre les éléments Cr et Te. L'interaction entre les atomes de Cr et de Ba est ferromagnétique pour les composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$ et $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$, mais elle devient anti-ferromagnétique pour le cas du matériau $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$.

Bibliographie (Chapitre III)

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [3] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [4] 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)
- [5] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [6] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [7] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [8] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [9] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [10] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [11] Feng, Z., Hu, H., Lv, Z., Cui, S.: Cent. Eur. J. Phys. 8 (5), 782-788 (2010)
- [12] Kholiya, K., Verma, S.: Phase Transit. 84, 67–76 (2011)
- [13] [37] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds - A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW approach. Mater. Chem. Phys. 199, 295-312 (2017)
- [14] Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: J. Alloy. Compd. 694, 1348-1364 (2017)
- [15] Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Phys. Scr. 92, 105701 (2017)
- [16] Bahloul, B., Bentabet, A., Amirouche, L., Bouhadda, Y., Bounab, S., Deghfel, B., Fenineche, N.: J. Phys. Chem. Solids 75, 307–314 (2014)
- [17] Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: Phys. Rev. Lett. 53, 489–492 (1984)
- [18] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [19] Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J.: Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)
- [20] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [21] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)

- [22] Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: Eur. Phys. J. B 88, 93 (2015)
- [23] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: RSC Adv. 112, 92328 (2015)
- [24] Cherfi, Y., Mokaddem, A., Bensaid, D., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F.: J. Supercond. Nov. Magn. 29, 1813–1817 (2016)
- [25] Zolweg, R.J.: Phys. Rev. 111, 113-119 (1958)
- [26] Saum, G.A., Hensley, E.B.: Phys. Rev. 113, 1019-1022 (1959)
- [27] Soulen, R.J. Jr, Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Science 282, 85-88 (1998)
- [28] Zener, C.: Phys. Rev. 82, 403–405 (1951)
- [29] Sato, K., Dederichs, P.H., Araki, K., Katayama-Yoshida, H.: Phys. Status Solidi C 7, 2855–2859 (2003)
- [30] Sato, K., Katayama-Yoshida, H., Dederichs, P.H.: J. Supercond. 16, 31–35 (2003)
- [31] Akai, H.: Phys. Rev. Lett. 81, 3002–3005 (1998).

Conclusion

Conclusion :

Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k pour prédire les nouvelles propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé BaTe substitué par les impuretés de chrome (Cr) dans la structure rock-salt ou NaCl (B1) tels que le $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons employé l'approche GGA-WC pour calculer les propriétés précitées, puis nous avons amélioré les calculs des structure électroniques par l'utilisation du potentiel TB-mBJ combiné à l'approximation de la LDA afin de trouver les gaps parfaits de nos composés.

Les paramètres structuraux obtenus de BaTe sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les récents calculs théoriques. Le paramètre de réseau du composé ternaire $Ba_{1-x}Cr_xTe$ diminue avec l'augmentation de la concentration de l'atome de Cr à cause de la différence entre la taille des rayons ioniques de l'atome de Ba et d'impureté substituée de Cr.

Les structures électroniques révèlent que les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ pour toutes les concentrations sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin de 100 %, où l'état ferromagnétique est stabilisé par la contribution des mécanismes d'échange p-d et de double échange.

Le comportement demi-métallique ferromagnétique de nos matériaux est confirmé par les nombres entiers des moments magnétiques totaux de $4 \mu_B$. D'autre part, les structures de bandes des spins minoritaires montrent des larges gaps demi-métalliques. Par conséquent, les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xTe$ sont des candidats potentiels pour les applications de l'électronique de spin.

Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe

Khelifa Berriah, Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Mohammed Elkeurti, Adlane Sayede, Abdelkader Tadjer & João Pedro Araújo

Journal of Computational Electronics

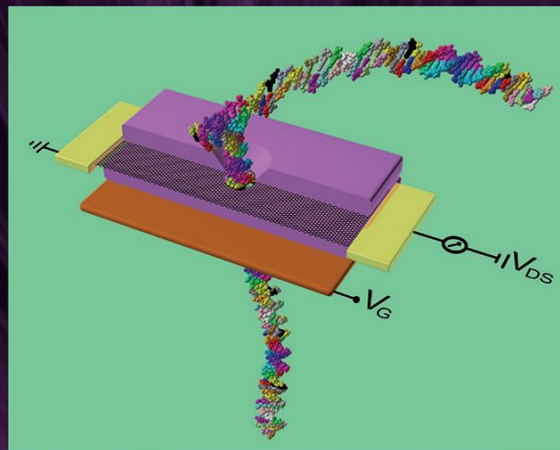
ISSN 1569-8025

J Comput Electron
DOI 10.1007/s10825-018-1192-y

Volume 13 • Number 1

**ONLINE
FIRST**

Journal of
Computational Electronics



 Springer

10825 • 13(1) 001-000 (2014)
ISSN: 1569-8025 (print version)
ISSN: 1572-8137 (electronic version)

Editors-in-Chief:


D. Ferry
K. Hess

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe

Khelifa Berriah¹ · Bendouma Doumi²  · Allel Mokaddem^{3,4} · Mohammed Elkeurti^{1,2} · Adlane Sayede⁵ · Abdelkader Tadjer⁶ · João Pedro Araújo⁷

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

We have investigated the structural, electronic, and ferromagnetic properties of chromium (Cr)-doped rocksalt BaTe ($\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$) compounds with compositions $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$, based on density functional theory with generalized gradient approximation of Wu–Cohen (GGA-WC) and Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) potential using the WIEN2k package. We found that the electronic structure showed half-metallic ferromagnetic character with spin polarization of 100% around the Fermi level. In addition, the minority-spin bands depicted a half-metallic ferromagnetic (HMF) gap and half-metallic (HM) gap. The improved HMF and HM gaps found with the TB-mBJ potential are higher than with the GGA-WC approximation. These large HM gaps make $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ compounds promising candidates for use in spintronics applications.

Keywords Cr-substituted BaTe · TB-mBJ approach · Half-metallic ferromagnetism · Electronic properties

1 Introduction

In recent years, a new field of electronics called spintronics has been developing rapidly [1–3]. In this approach, the electron spin is used as another degree of freedom for information processing, offering a promising method to meet new challenges [2,4]. Spintronics devices offer several advantages compared with conventional electronics, including higher speed and lower power, because they are based on spin direction and spin coupling [5]. In particular, transition-metal-doped III–V and II–VI semiconductors have emerged as a new type of compounds called dilute magnetic semiconductors (DMSs). These materials are main candidates for progress of spintronics applications, because they are ferromagnetically stable at higher temperatures than room temperature [6,7] and exhibit half-metallic ferromagnetic behavior [8–10].

The BaX (X = S, Se, Te) barium chalcogenides belong to the group of alkaline-earth chalcogenides, which are wide-gap insulators with closed-shell ionic systems [11]. BaX compounds have attracted increasing attention because of their potential applications in light-emitting and laser diodes [12–14] as well as luminescent and magneto-optical devices [15–18]. BaTe forms closed-shell ionic coordination and crystallizes as an NaCl-type (B1) phase at ambient conditions

✉ Khelifa Berriah
khelefaberriah@gmail.com

✉ Bendouma Doumi
bdoummi@yahoo.fr

✉ Allel Mokaddem
mokaddem.allel@gmail.com

¹ Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, 20000 Saida, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

³ Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000 El Bayadh, Algeria

⁴ Theoretical Physics Laboratory, U.S.T.H.B., Algiers, Algeria

⁵ Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS 8181, Faculté des Sciences, Université d'Artois, Rue Jean Souvraz, SP 18, 62307 Lens, France

⁶ Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

⁷ IFIMUP and IN-Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

[14,19]; it has been widely researched owing to its interesting structural and electronic properties [14]. Syassen et al. [20] found that optical and absorption spectra of BaTe appear in the pressure range of 0–400 kPa at temperature of 300 K. Besides, Feng et al. [14] investigated the effect of spin–orbit coupling on the optical properties of BaTe, including the reflectivity and the real and imaginary parts of the dielectric function. BaTe has an indirect gap located between the Γ and X high-symmetry points, exhibiting a reduction of about 0.27 eV in its bandgap on application of spin–orbit coupling [21].

Recently, several experimental and theoretical works have been carried out on the half-metallic and magnetic properties of DMSs based on II–VI semiconductors, e.g., on the room-temperature ferromagnetism of half-metallic Ni-doped ZnS [22], half-metallic ferromagnetism of Fe-doped ZnS thin films formed by chemical bath deposition [23], half-metallic ferromagnetism of Co- and Fe-doped CdSe [24], half-metallic ferromagnetism in V-doped ZnS [25], and half-metallic ferromagnetic properties of V-doped BaS [26] and V-doped SrO [27].

To the best of the authors' knowledge, no experimental and theoretical studies have been performed on BaTe doped with chromium (Cr) atom. In the work presented herein, we investigated the half-metallic ferromagnetic behavior and improved electronic structure of Cr-doped BaTe to explore its ferromagnetic features for use in spintronic applications. For these calculations, we used first-principles calculations based on density functional theory (DFT) using the WIEN2k code [28] [29,30], treating the exchange and correlation potential using the Wu–Cohen generalized gradient approximation (GGA-WC) [31] and Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) approach [32,33].

2 Calculation methods

We employed the WIEN2k package [28] based on the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method for first-principles DFT calculations [29,30] to study the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ compounds with various compositions $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$ of chromium (Cr) impurity. First, we calculated the structural parameters, electronic structure, and magnetic properties, using the Wu–Cohen generalized gradient approximation (GGA-WC) [31]. We then used the accurate Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) exchange potential combined with the local density correlation potential [32,33] to improve the electronic properties and give the exact gaps of the band structure.

We chose the average of the muffin-tin radii of Ba, Te, and Cr atoms in such a way that the muffin-tin spheres do not overlap. Besides, the charge density was Fourier

extended up to $G_{\max} = 14 \text{ (a.u.)}^{-1}$, where G_{\max} is the largest vector of the Fourier expansion. We extended the basis functions and potential in combination with spherical harmonics around atomic sites with cutoff of $l_{\max} = 10$. In the interstitial region, the Fourier series were extended in plane waves with cutoff of $R_{\text{MT}} K_{\max} = 9$ (where R_{MT} is the mean radius of the muffin-tin spheres). For Brillouin zone sampling, we utilized a Monkhorst–Pack mesh [34,35] of $(4 \times 4 \times 4)$ for BaTe, $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, and $(4 \times 4 \times 3)$ for $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, with self-consistent convergence of the total energy of 0.1 mRy. Note that the number of \mathbf{k} -points was reduced in the tetragonal structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ in space group $P4/mmm$ (no. 123) due to its lower number of symmetry operations compared with the cubic structure of $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ in space group $Pm\bar{3}m$ (no. 221).

3 Results and discussion

3.1 Structural parameters

Barium telluride (BaTe) crystallizes in a rocksalt NaCl (B1) phase; its conventional structure has two types of atoms, viz. Ba and Te, located at $(0, 0, 0)$ and $(0.5, 0.5, 0.5)$ positions, respectively, with space group $Fm\bar{3}m$ (no. 225). In the Ba_4Te_4 structure with eight atoms, we substituted one, two, or three atoms of chromium (Cr) at Ba sites to create supercells of $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ with concentration $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$, respectively. The $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ supercells have cubic structure in space group $Pm\bar{3}m$ (no. 221), while $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ has tetragonal structure in space group $P4/mmm$ (no. 123). Note that the description of the $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ alloys using smaller supercells would necessarily introduce side effects on their ordered structure. Therefore, our calculations are valid only for ordered structures close to the stoichiometries of the ordered $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ compounds.

Structural parameters of BaTe and $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ at various concentrations were determined by fitting the variation of the total energy as a function of volume using the Muraghan equation [36]. The structural parameters such as the lattice constant (a), bulk modulus (B), and its pressure derivative (B') calculated for BaTe and $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ at different concentrations using the GGA-WC approximation, together with other theoretical [37–40] and experimental data [41], are summarized in Table 1. The a and B parameters obtained for BaTe are in good agreement with experimental [41] and recent theoretical calculations [37,38] using the GGA-WC approximation [31]. In addition, the

Table 1 Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B), and its pressure derivative (B') for BaTe and $Ba_{1-x}Cr_xTe$ with composition $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 of Cr atoms

Compound	a (Å)	B (GPa)	B'	Method
This work				
BaTe	6.944	31.89	4.56	GGA-WC
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$	6.735	33.51	5.02	
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$	6.457	38.27	5.47	
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$	6.073	50.66	6.42	
Other calculations				
BaTe	6.934 [37]	28.81 [37]	5.191 [37]	GGA-WC
	6.955 [38]	30.91 [38]	4.012 [38]	GGA-WC
	7.075 [39]	27.04 [39]	4.63 [39]	GGA-PBE
	7.0667 [40]	28.5384 [40]	4.0526 [40]	GGA-PBE
	6.8690 [40]	35.3052 [40]	4.4247 [40]	LDA
	7.005 [41]	29.4 [41]	7.4 [41]	Experimental

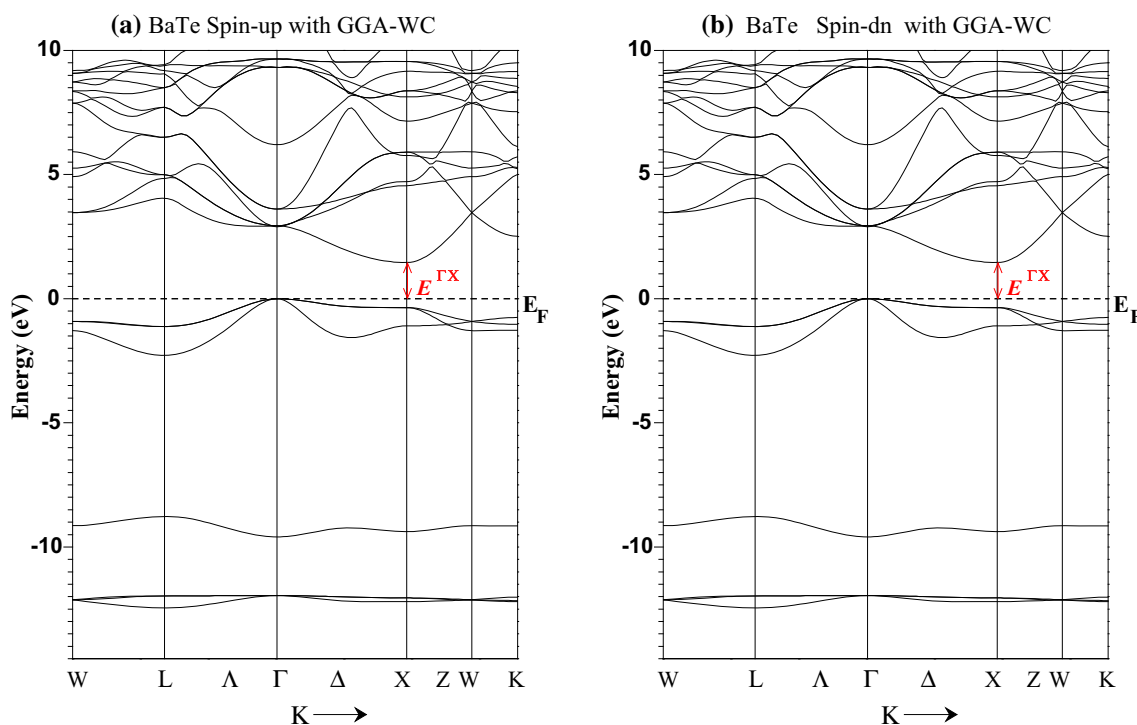


Fig. 1 Spin-polarized band structure obtained with GGA-WC for BaTe: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

results of these parameters are better than recent calculations [39,40] using the generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [42] and local density approximation (LDA) with Teter–Pade parameterization [43]. This is due to the precise GGA-WC exchange potential for structural properties. For the doped $Ba_{1-x}Cr_xTe$ system, the lattice constant decreased with increasing concentration of chromium owing to the difference between the ionic radii of the Ba atom and the substituted Cr impurity. Consequently, $Ba_{1-x}Cr_xTe$ becomes harder with increasing Cr concentration. Note that there are no experimental and

theoretical calculations to compare with our results for the structural parameters of $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$, and $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$.

3.2 Electronic structure and half-metallic performance

We calculated the spin-polarized densities of states (DOS) and band structures of the BaTe and $Ba_{1-x}Cr_xTe$ materials using the optimized lattice constants. Firstly, we used the GGA-WC approximation to calculate the electronic structure

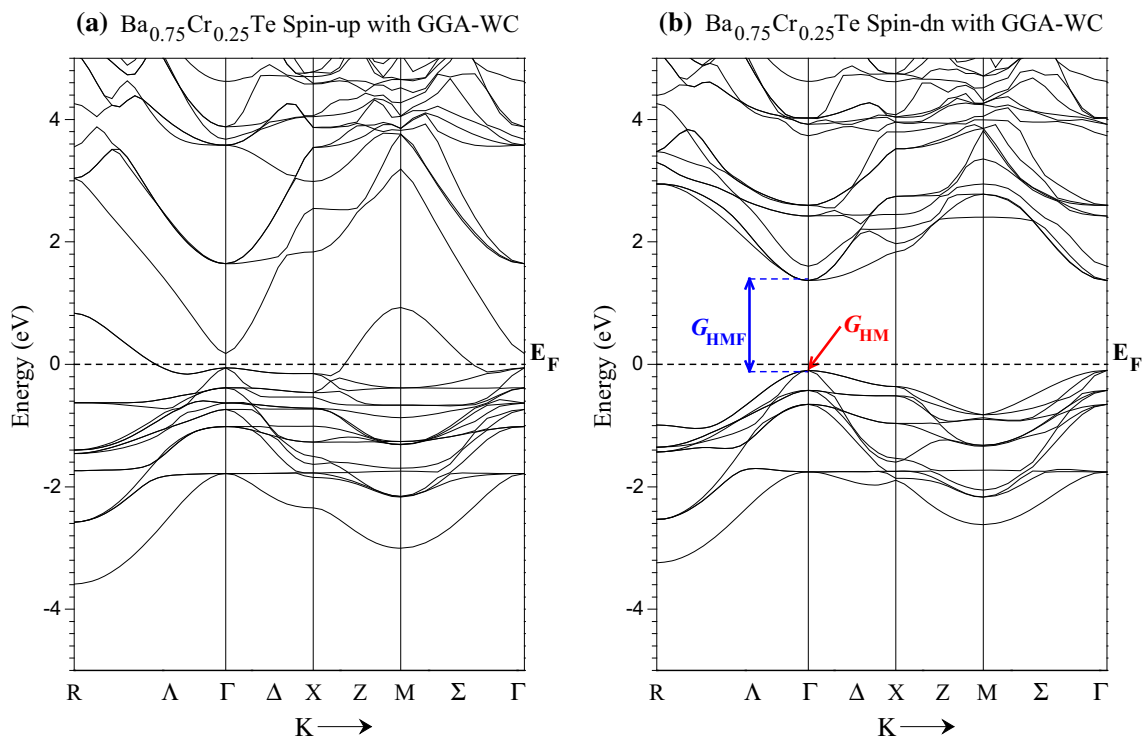


Fig. 2 Spin-polarized band structure obtained with GGA-WC for $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

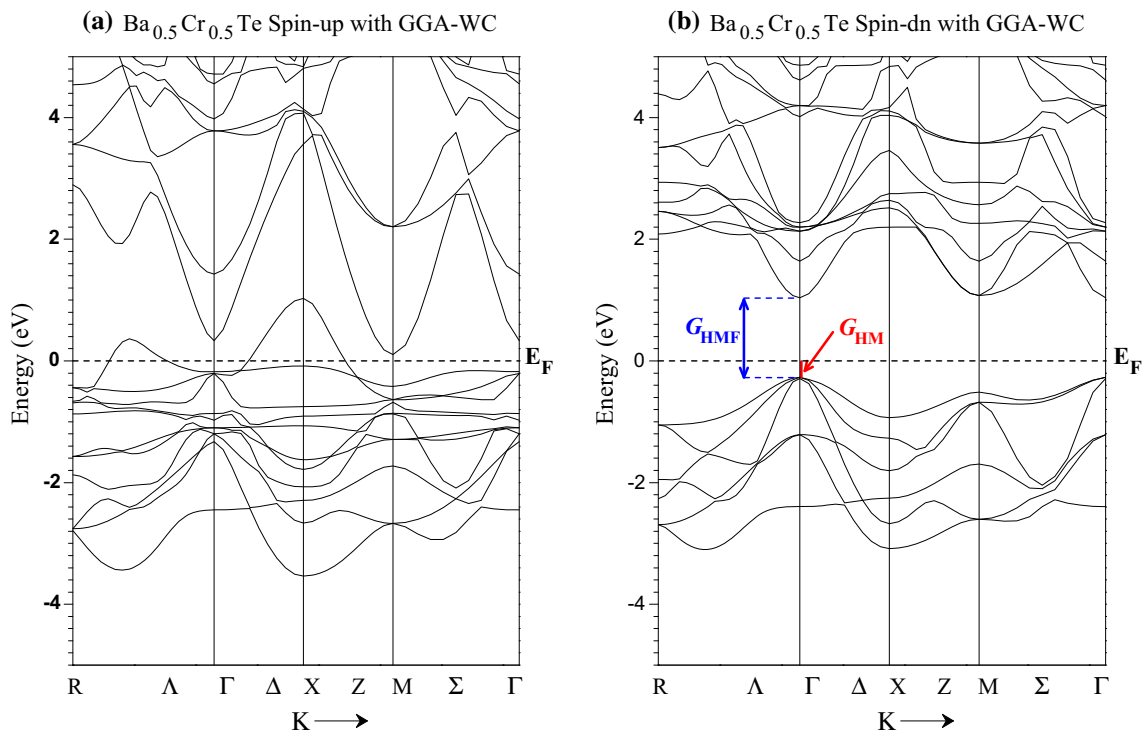


Fig. 3 Spin-polarized band structure obtained with GGA-WC for $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

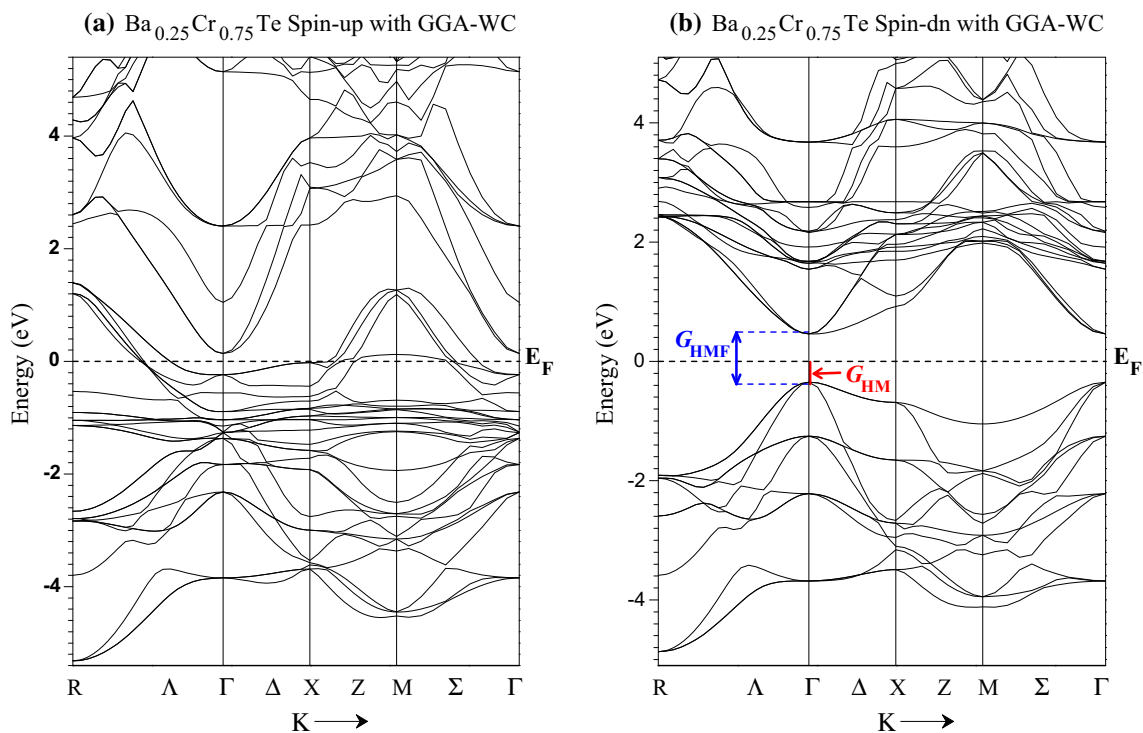


Fig. 4 Spin-polarized band structure obtained with GGA-WC for $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

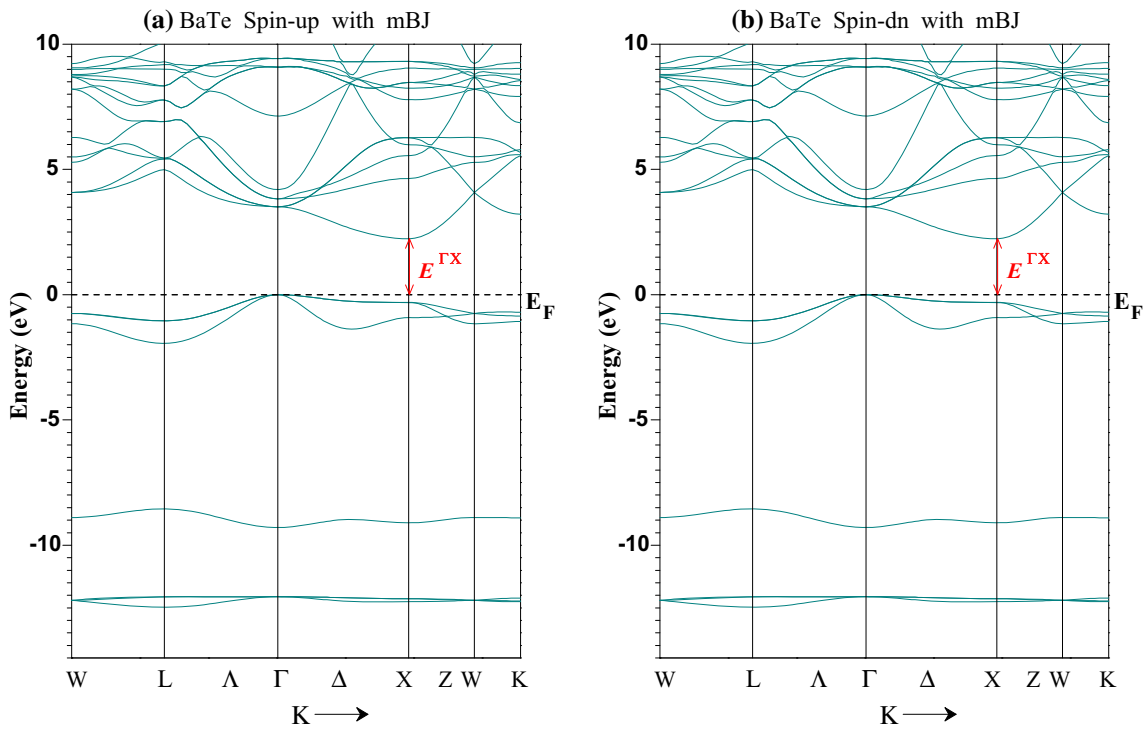


Fig. 5 Spin-polarized band structure obtained with TB-mBJ for BaTe : **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

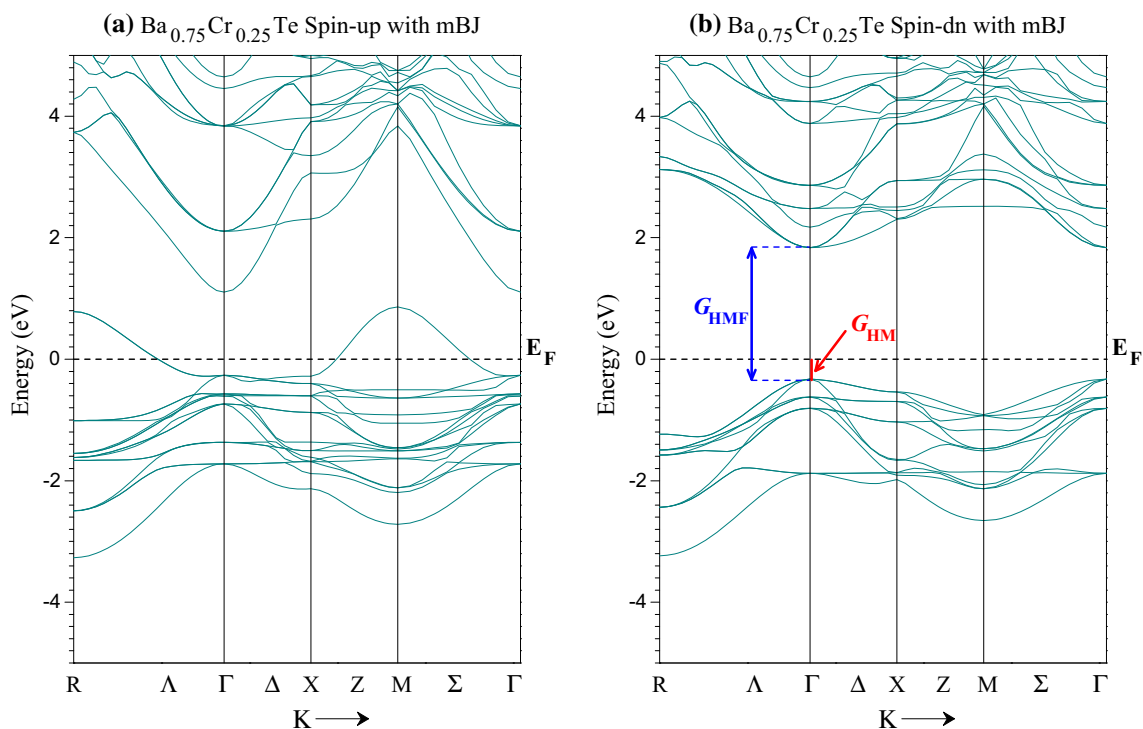


Fig. 6 Spin-polarized band structure obtained with TB-mBJ for $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

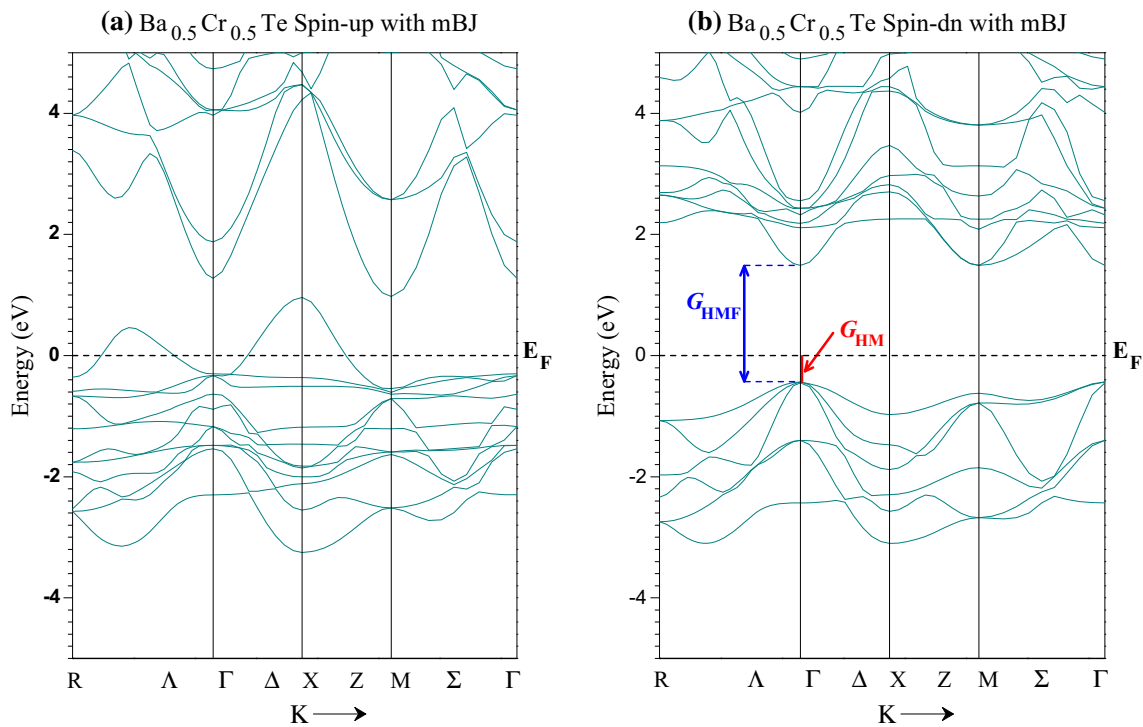


Fig. 7 Spin-polarized band structure obtained with TB-mBJ for $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

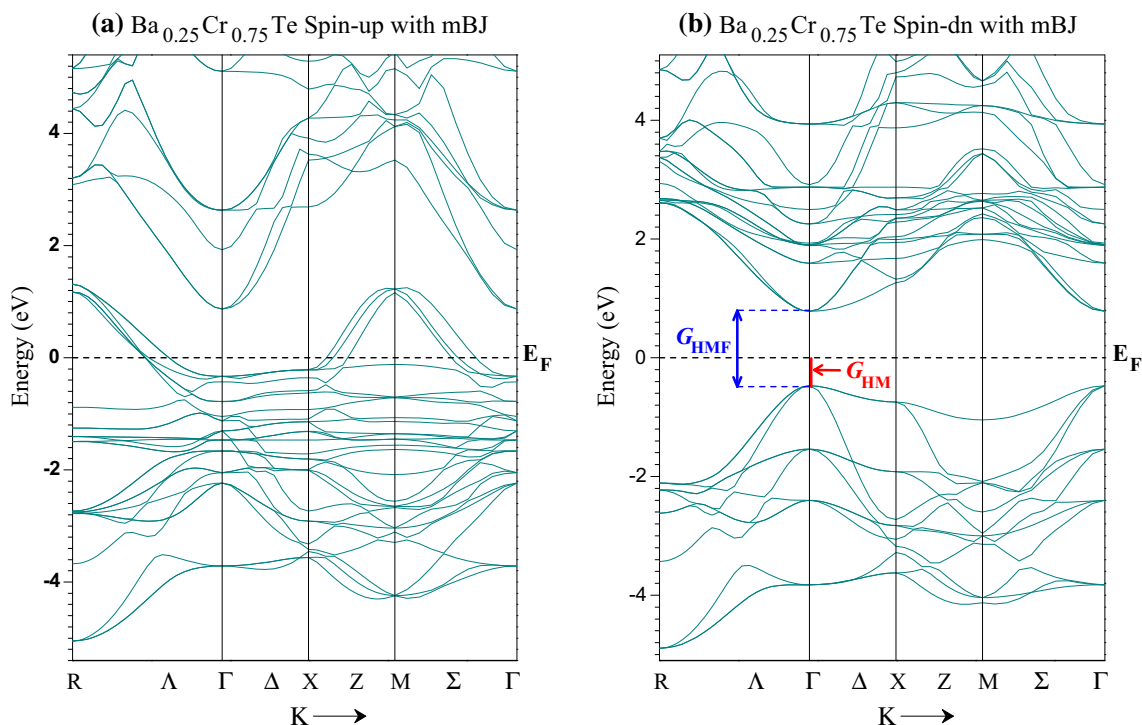


Fig. 8 Spin-polarized band structure obtained with TB-mBJ for $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$: **a** majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

Table 2 Calculated indirect bandgap ($E^{\Gamma X}$) for BaTe, half-metallic ferromagnetic gap (G_{HMF}), and half-metallic gap (G_{HM}) of minority-spin bands for $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 of Cr atoms

Compound	G_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	$E^{\Gamma X}$ (eV)	Method	Behavior
This work				GGA-WC	
BaTe			1.455		
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	1.491	0.136			HMF
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$	1.298	0.282			HMF
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	0.816	0.360			HMF
This work				TB-mBJ	
BaTe			2.256		
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	2.167	0.329			HMF
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$	1.923	0.435			HMF
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	1.250	0.469			HMF
Other calculations					
BaTe			1.325 [37], 1.822 [38]	GGA-WC	
			1.656 [39], 1.6516 [40]	GGA-PBE	
			1.3649 [40]	LDA	
			2.453 [37], 2.254 [38]	TB-mBJ	
			2.365 [39]		
			3.08 [48], 3.1 [49]	Experimental	

of the compounds. We then improved the bandgap calculations of the electronic structure using the TB-mBJ approach. The spin-polarized band structure of the compounds is shown in Figs. 1, 2, 3, and 4 for the GGA-WC and Figs. 5, 6, 7, and 8 with the TB-mBJ potential. Figures 1 and 5 show that the two spin channels of BaTe have similar semiconducting band

structures with indirect bandgap ($E^{\Gamma X}$) located between Γ and X high-symmetry points. The remaining figures for $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ with each concentration reveal a half-metallic feature resulting from the metallic nature of the majority spin and a bandgap for the minority spin. The minority-spin bands of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ reveal two types of bandgap, viz.

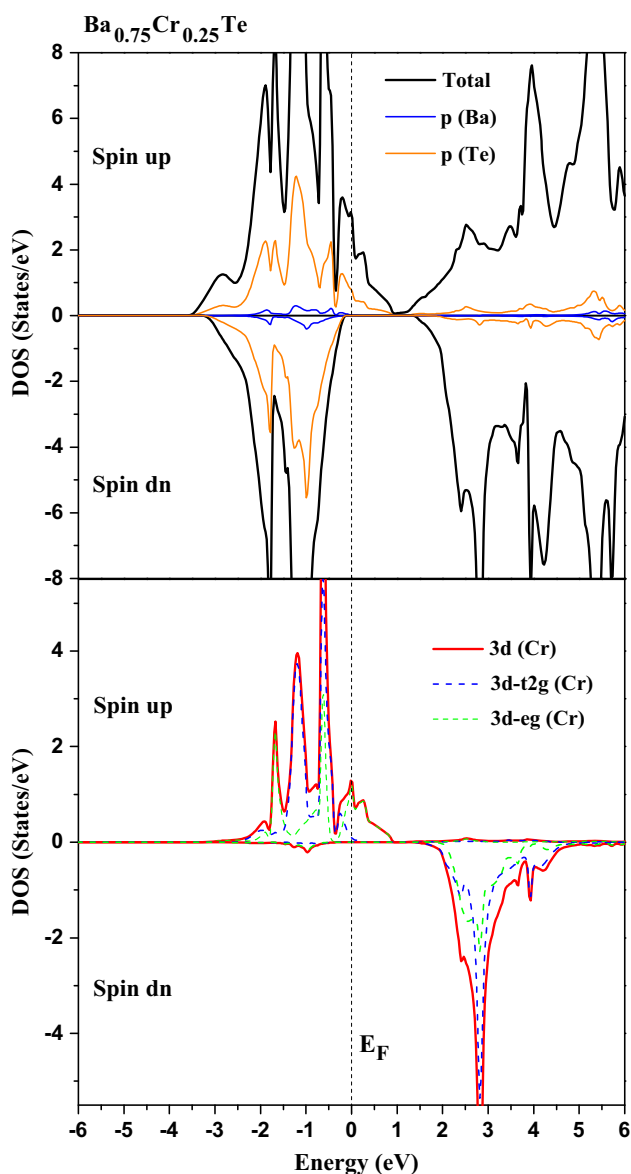


Fig. 9 Spin-polarized total and partial densities of states of $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

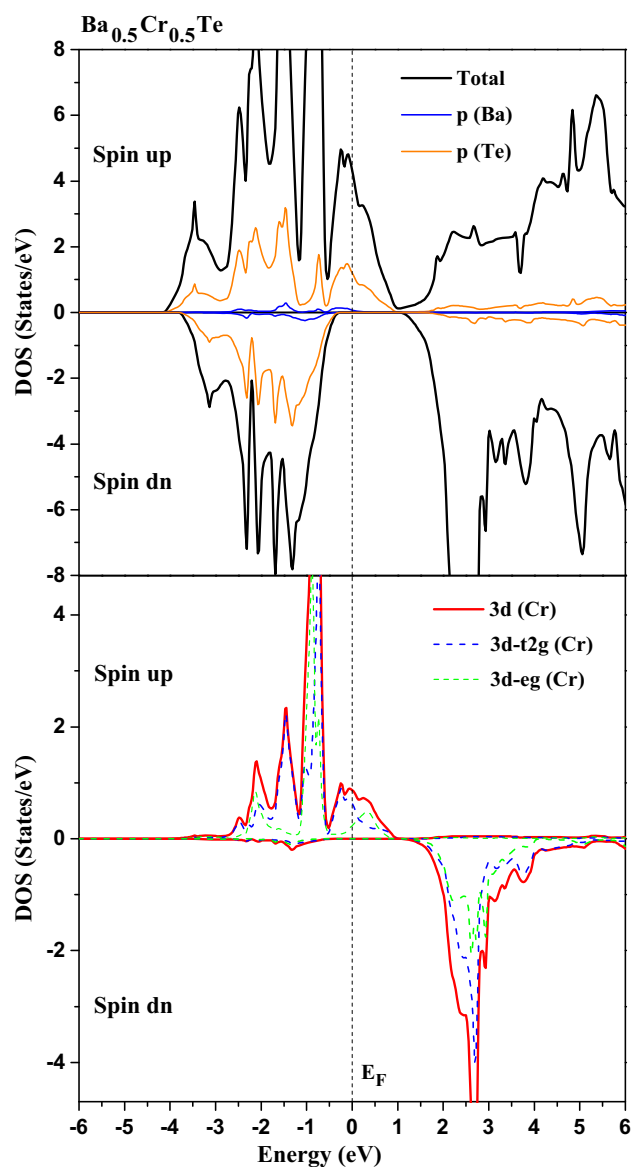


Fig. 10 Spin-polarized total and partial densities of states of $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

a direct half-metallic ferromagnetic (HMF) gap and half-metallic (HM) gap. The direct HMF gap is situated at Γ high-symmetry point between the valence-band maximum (VBM) and conduction-band minimum (CBM). The HM gap is defined as the minimum of the lowest energy of the majority (minority)-spin conduction bands with respect to the Fermi level and the absolute value of the highest energy of the majority (minority)-spin valence bands [44,45]. This factor describes the minimal energy bandgap for a spin-flip excitation needed to create a hole or electron with minority spin [9,46,47].

The calculated indirect gap ($E^{\Gamma X}$) of BaTe, HMF (G_{HMF}) and HM (G_{HM}) gaps of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ at all concentra-

tions, using the GGA-WC and TB-mBJ exchange potentials, together with other theoretical [37–40] and experimental [48,49] data, are presented in Table 2. The agreement is very good between our computed $E^{\Gamma X}$ for BaTe and calculations [37,38] using the same GGA-WC and TB-mBJ approaches. Also, our result for $E^{\Gamma X}$ with TB-mBJ is better than other calculations [39,40] using the GGA-PBE [42] and LDA [43] approximations. Note that the calculated $E^{\Gamma X}$, G_{HMF} , and G_{HM} gaps obtained with TB-mBJ are higher than obtained with the GGA-WC, because the TB-mBJ semilocal exchange correlation potential can provide perfect bandgaps compared with the LDA and different versions of the GGA approxima-

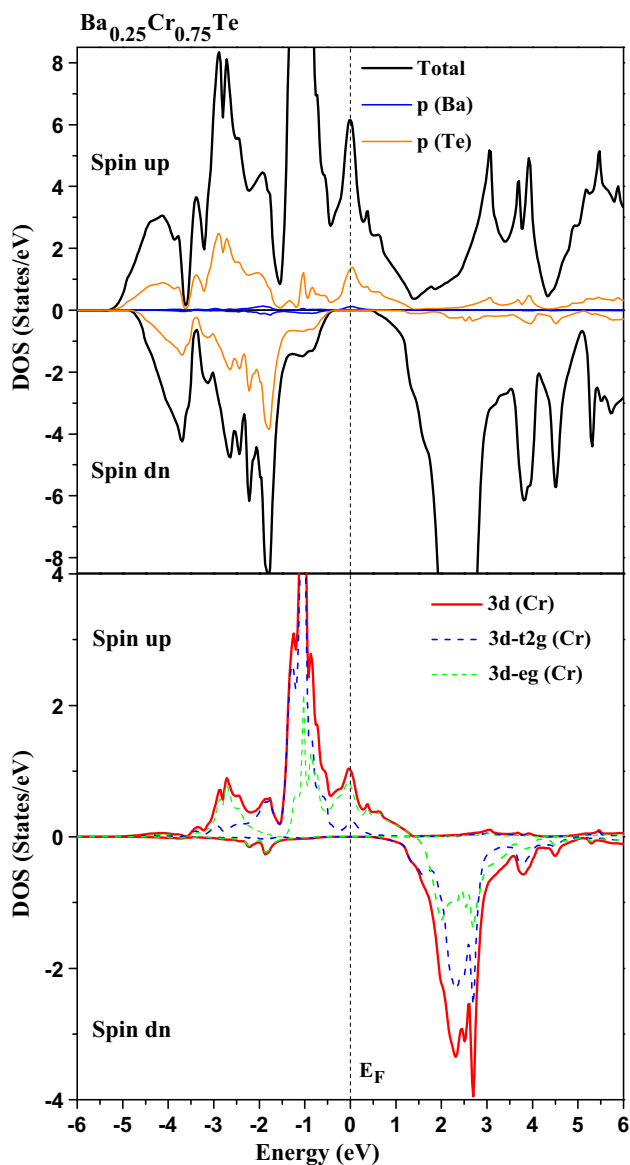


Fig. 11 Spin-polarized total and partial densities of states of $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

tion for semiconductors and insulators [33,37,38]. Moreover, we understand that the half-metallic ferromagnetic gap of $Ba_{1-x}Cr_xTe$ decreases with increasing chromium concentration, due to broadening of 3d states of the Cr impurity in the gap. We found that $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$, and $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ compounds exhibited half-metallic character with HM gap of 0.329, 0.435, and 0.469 eV, making them promising materials for use in spintronics applications.

The contribution to the DOS around the Fermi level (E_F) determines the metallic or semiconductor nature of a material and its polarization. The spin polarization (P) of a material arises from the difference in the contribution of the densities of states of the majority spin $N^\uparrow(E_F)$ and minority spin

Table 3 Calculated total and local magnetic moments of relevant Cr, Ba, and Te atoms, and at interstitial sites (in Bohr magneton μ_B per Cr atom) for $Ba_{1-x}Cr_xTe$ with compositions $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 of Cr atoms

Compound	Total (μ_B)	Cr (μ_B)	Ba (μ_B)	Te (μ_B)	Interstitial (μ_B)
<i>This work</i>					
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$	4	3.996	0.001	-0.261	0.265
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$	4	3.952	0.0005	-0.242	0.290
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$	4	3.788	-0.006	-0.189	0.408

$N^\downarrow(E_F)$ around E_F , defined by the expression [50]

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)}. \quad (1)$$

The spin-polarized total (T) and partial (P) densities of states (DOS) of $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$, and $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$ compounds are shown in Figs. 9, 10, and 11, respectively. These plots depict that the valence bands of the two spin directions are dominated by the major contribution of p (Te) and $3d$ (Cr) states and minor p (Ba) states in the energy ranges of -2.5 to -0.1 eV for $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Te$, -2.7 to -0.6 eV for $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Te$, and -3.5 to -0.3 eV for $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Te$. The crystal field of the octahedral (Te) surrounding splits the $3d$ (Cr) levels into two types of states, viz. three low-lying t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) levels and two high-lying e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) states [9,46], as shown in Fig. 9. For $Ba_{1-x}Cr_xTe$ at all concentrations, the metallic nature of the majority spin results from p - d hybridization between p (Te) and $3d$ (Cr) states around E_F , while the minority-spin states show a gap. Consequently, the $Ba_{1-x}Cr_xTe$ compounds exhibit half-metallic ferromagnetic behavior with spin polarization of 100%, making them potential candidates for use in spintronics applications.

3.3 Magnetic properties

The ferromagnetic state of $Ba_{1-x}Cr_xTe$ can be explained using the Zener carrier-mediated model [51], because the ferromagnetism is mediated by acceptor hole carriers generated by partially filled 3d (Cr) levels. Besides, the partially occupied 3d (Cr) states stabilize the ferromagnetic state configuration [52,53] associated with the double-exchange mechanism [54]. Therefore, the ferromagnetic state arrangement of $Ba_{1-x}Cr_xTe$ is stabilized by the contributions of p - d exchange and double-exchange mechanisms.

To describe the effect of the p - d exchange mechanism on the magnetic behavior, we calculated the total magnetic moment per Cr atom and local magnetic moments

within the muffin-tin spheres of the relevant Cr, Ba, and Te atoms in $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ compounds. The total and local magnetic moments of $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ are presented in Table 3, revealing that the total magnetic moment per Cr atom for each compound was equal to $4\mu_B$, principally due to the local magnetic moment of Cr atom. The total magnetic moment of $4\mu_B$ originates from the $3d$ (Cr) majority-spin states, which are partially filled with four electrons. On the other hand, the predicted magnetic moment of Cr atom is reduced to below $4\mu_B$ and minor local magnetic moments are induced at Ba, Te, and interstitial sites due to the p - d exchange interaction between p (Te) and $3d$ (Cr) levels. For $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ at all concentrations, the magnetic spins of Cr and Te atoms have opposite sign, indicating antiferromagnetic interaction between Cr and Te. The interaction between Cr and Ba atoms is ferromagnetic for $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$, but becomes antiferromagnetic in the case of $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ compound.

4 Conclusions

We predicted the structural, electronic, and ferromagnetic properties of rocksalt BaTe doped with Cr atoms, i.e., $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ with compositions $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 , based on first-principles calculations in DFT with the GGA-WC and TB-mBJ exchange potentials using WIEN2k code. The electronic structure showed that the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ compounds are half-metallic ferromagnetic with spin polarization of 100%. The total magnetic moment per Cr atom has integral value of $4\mu_B$, being principally formed by the main contribution of the local magnetic moment of Cr atom. The ferromagnetic state arrangement is stabilized by both p - d exchange and double-exchange mechanisms. The improved HM gaps of the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ materials make them potential candidates for use in future spintronics applications.

References

- Matsukura, F., Tokura, Y., Ohno, H.: Control of magnetism by electric fields. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 209–220 (2015)
- Nie, T., Tang, J., Wang, K.L.: Quest for high-Curie temperature $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ diluted magnetic semiconductors for room-temperature spintronics applications. *J. Cryst. Growth* **425**, 279–282 (2015)
- Tang, J., Nie, T., Wang, K.L.: Spin transport in Ge nanowires for diluted magnetic semiconductor-based nonvolatile transpinor. *ECS Trans.* **64**(6), 613–623 (2014)
- Wang, K.L., Zhao, Z., Khitun, A.: Spintronics for nanoelectronics and nanosystems. *Thin Solid Films* **517**, 184–190 (2008)
- Yu, Y.B., Thompson, S.M.: *Spintronic Materials and Technology*. Taylor & Francis, Boca Raton (2007)
- Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485–L487 (2001)
- Wu, S.Y., Liu, H.X., Gu, L., Singh, R.K., Budd, L., van Schilf-gaarde, M., McCartney, M.R., Smith, D.J., Newman, N.: Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3047 (2003)
- Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: Investigations of structural, electronic, and half-metallic ferromagnetic properties in $(\text{Al,Ga,In})_{1-x}\text{M}_x\text{N}$ ($M = \text{Fe, Mn}$) diluted magnetic semiconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 515 (2013)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe. *Eur. Phys. J. B* **88**, 93 (2015)
- Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: Investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetic behavior with large half-metallic gap in $\text{Sr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. *J. Comput. Electron.* **16**, 542–547 (2017)
- Bhardwaj, P., Singh, S.: Pressure induced structural phase transitions—A review. *Cent. Eur. J. Chem.* **10**(5), 1391–1422 (2012)
- Heng, K.L., Chua, S.J., Wu, P.: Prediction of semiconductor material properties by the properties of their constituent chemical elements. *Chem. Mater.* **12**, 1648–1653 (2000)
- Tuncel, E., Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O.: A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX ($X = \text{S, Se, and Te}$). *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 371–378 (2009)
- Feng, Z., Hu, H., Lv, Z., Cui, S.: First-principles study of electronic and optical properties of BaS, BaSe and BaTe. *Cent. Eur. J. Phys.* **8**(5), 782–788 (2010)
- Partin, D.L., Thrush, C.M., Clemens, B.M.: Lead strontium telluride and lead barium telluride grown by molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B **5**, 686–689 (1987)
- Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L.: Pressure-induced metallization of BaSe. *Phys. Rev. B* **35**, 874 (1987)
- Pandey, R., Sivaraman, S.: Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides. *J. Phys. Chem. Solids* **52**(1), 211–225 (1991)
- Lin, G.Q., Gong, H., Wu, P.: Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II–VI semiconductors. *Phys. Rev. B* **71**, 085203 (2005)
- Kholiya, K., Verma, S.: Pressure-induced phase transition and elastic properties of barium chalcogenides. *Phase Transit.* **84**, 67–76 (2011)
- Syassen, K., Christensen, N.E., Winzen, H.: Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure. *Phys. Rev. B* **35**, 4052 (1987)
- Pourghazi, A., Dadsetani, M.: Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles. *Physica B* **370**, 35–45 (2005)
- Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S.: Room temperature ferromagnetism and half metallicity in nickel doped ZnS: experimental and DFT studies. *Mater. Chem. Phys.* **160**, 440–446 (2015)
- Akhtar, M.S., Malik, M.A., Alghamdi, Y.G., Ahmad, K.S., Riaz, S., Naseem, S.: Chemical bath deposition of Fe-doped ZnS thin films: investigations of their ferromagnetic and half-metallic properties. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **39**, 283–291 (2015)
- Tian, J.H., Song, T., Sun, X.W., Wang, T., Jiang, G.: First-principles study on the half-metallic ferromagnetism and optical properties of Fe-doped CdSe and Co-doped CdSe. *Supercond. Nov. Magn.* **30**, 521–528 (2017)

25. Rabbani, S.F., Banu, I.B.S.: An ab-initio calculation of half-metallic ferromagnetism in vanadium doped ZnS. *J. Alloys Compd.* **695**, 3131–3138 (2017)
26. Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: Electronic and ferromagnetic properties of 3d(V)-doped (BaS) barium sulfide. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 917–923 (2017)
27. Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt SrO. *J. Electron. Mater.* **47**, 449–456 (2018)
28. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
29. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–871 (1964)
30. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965)
31. Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006)
32. Tran, F., Blaha, P.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
33. Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Merits and limits of the modified Becke–Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011)
34. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
35. Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977)
36. Muranghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244–247 (1944)
37. Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds - A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW approach. *Mater. Chem. Phys.* **199**, 295–312 (2017)
38. Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: Theoretical study of structural, electronic and optical properties of $Ba_xPb_{1-x}S$, $Ba_xPb_{1-x}Se$ and $Ba_xPb_{1-x}Te$ ternary alloys using FP-LAPW approach. *J. Alloys Compd.* **694**, 1348–1364 (2017)
39. Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Ab initio calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of $BaSe_{1-x}Te_x$ alloys. *Phys. Scr.* **92**, 105701 (2017)
40. Bahloul, B., Bentabet, A., Amirouche, L., Bouhadda, Y., Bounab, S., Deghfel, B., Fenineche, N.: Ab initio calculations of structural, electronic, optical and thermodynamic properties of alkaline earth tellurides $Ba_xSr_{1-x}Te$. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 307–314 (2014)
41. Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: Band-overlap metallization of BaTe. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 489–492 (1984)
42. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
43. Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J.: Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996)
44. Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005)
45. Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007)
46. Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe for spintronics. *RSC Adv.* **112**, 92328 (2015)
47. Cherfi, Y., Mokaddem, A., Dahmane, F., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F.: A novel theoretical investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in 3d (V)-doped InP for spintronic applications. *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 1813–1817 (2016)
48. Zolweg, R.J.: Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides. *Phys. Rev.* **111**, 113–119 (1958)
49. Saum, G.A., Hensley, E.B.: Fundamental optical absorption in the IIA-VIB compounds. *Phys. Rev.* **113**, 1019–1022 (1959)
50. Soulen Jr., R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science* **282**, 85–88 (1998)
51. Zener, C.: Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.* **82**, 403–405 (1951)
52. Sato, K., Dederichs, P.H., Araki, K., Katayama-Yoshida, H.: Ab initio materials design and Curie temperature of GaN-based ferromagnetic semiconductors. *Phys. Status Solidi C* **7**, 2855–2859 (2003)
53. Sato, K., Katayama-Yoshida, H., Dederichs, P.H.: Curie temperatures of III–V diluted magnetic semiconductors calculated from first-principles in mean field approximation. *J. Supercond.* **16**, 31–35 (2003)
54. Akai, H.: Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn)As. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002–3005 (1998)

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, le comportement ferromagnétique demi-métallique et les structures électroniques améliorées du matériau BaTe substitué au Cr tels que les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , par l'utilisation des calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Nous avons trouvé que les structures électroniques révèlent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi. D'autre part, les bandes des spins minoritaires pour toutes les concentrations montrent des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (DMF) et des gaps demi-métalliques (DM). Les gaps DMF et DM trouvés par le potentiel TB-mBJ sont améliorés par rapport aux résultats de l'approximation GGA-WC. Par conséquent, les composés $Ba_{1-x}Cr_xTe$ avec des larges gaps demi-métalliques sont des candidats potentiels pour l'utilisation dans les applications de l'électronique de spin.

Mots clés : *DFT, BaTe substitué au Cr, Potentiel TB-mBJ, Demi-métallique Ferromagnétique, Gap demi-métallique, Electronique de spin*

Abstract

In this work, we have investigated the structural properties, half-metallic ferromagnetic behavior and the improved electronic structures of Cr-substituted BaTe such as the $Ba_{1-x}Cr_xTe$ compounds at concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75 , using the first-principle calculations of density functional theory.

We have found that the electronic structure revealed half-metallic ferromagnetic character with spin polarization of 100 % around the Fermi level. On the other hand, the minority-spin bands for all concentrations depict half-metallic ferromagnetic (HMF) gaps and half-metallic (HM) gaps. The HMF and HM gaps found with the TB-mBJ approach are higher to the results of GGA-WC approximation. Therefore, $Ba_{1-x}Cr_xTe$ compounds with wide half-metallic gaps are potential candidates for use in the spintronics applications.

Keywords: *DFT, Cr-substituted BaTe, TB-mBJ approach, Half-metallic ferromagnetism
Half-metallic gap, Spintronics*