

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

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



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

Mlle GOURARI SARAH

Sur le thème

**Investigation des propriétés structurales, électroniques
et magnétiques de GaP à base de titane**

Soutenu le **12/06/2019** devant le jury composé de

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

Année Universitaire 2018-2019

Dédicaces

Tout d'abord, je remercie mon Dieu qui m'a donné le courage et la volonté de faire face aux différents aspects de la vie.

À mes chers parents, dont leurs sacrifices, la compassion, l'amour, la patience, le soutien et les encouragements sont l'essence même de mon succès.

À mes chers frères

À ma chère sœur

À mon cher fiancé

À toute ma famille

À mes amis proches

À mes amis de ma promotion 2018-2019 master des matériaux.

Je dédie ce modeste travail

Remerciement

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

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

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

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I	
Semiconducteurs magnétiques	07
I-1. L'électronique de spin (spintronique)	08
I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué (DMS)	09
I-3. Interactions magnétiques dans les DMS	10
I-3.1. Interaction d'échange sp – d	11
I-3.2. Le double échange	12
I-4. Matériaux demi-métalliques	13
Bibliographie	15
CHAPITRE II	
La théorie de la fonctionnelle de la densité	17
II-1. Les approximations de base	18
II-1.1. Hamiltonien exact du cristal	18
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	19
II-1.3. Approximation de Hartree	20
II-1.4. Approximation de Hartree-Fock	22
II-2. Présentation de la DFT	23
II-2.1. Introduction	23
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
II-2.3. L'idée de Kohn et Sham	26
II-2.4. Equations de Kohn et Sham	28

II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)	29
II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel	33
II-4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	35
II-4.1 Présentation de la méthode (FP-LAPW)	35
II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW	39
II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation	41
II-4.3.2 Construction des fonctions radiales	42
Bibliographie	43
CHAPITRE III	
(Résultats et interprétations)	46
III-1. Méthodes et détails des calculs	47
III-2. Propriétés structurales des matériaux GaP et Ga _{0.75} Ti _{0.25} P	49
III-2.1. Représentation des structures des matériaux GaP et Ga _{0.75} Ti _{0.25} P	49
III-2.2. Paramètres structuraux	51
III-3. Propriétés électroniques des matériaux GaP et Ga _{0.75} Ti _{0.25} P	53
III-3.1. Structures de bandes	53
III-3.2. Densités d'états électroniques (D.O.S)	58
III-4. Moments magnétiques du composé Ga _{0.75} Ti _{0.25} P	60
Bibliographie	61
Conclusion	63

Liste des Abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
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
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
GGA-WC	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
GGA-PBE	Approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof
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	Double échange. Cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3}	13
Figure I.2	La DOS d'un matériau demi-métallique ferromagnétique. Le gap se produit dans la direction des spins minoritaires (<i>dn</i>) mais des spins majoritaires (<i>up</i>) sont métalliques.....	14
Figure II.1	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système	33
Figure II.2	Potentiel « Muffin-Tin »	36
Figure III.1	Structure cristalline blende de zinc (B3) du composé GaP	50
Figure III.2	Structure cristalline de la supermaille de 8 atomes du composé $Ga_{0.75}Ti_{0.25}P$	50
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du GaP	52
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Ga_{0.75}Ti_{0.25}P$	52
Figure III.5	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et des spins minoritaires (<i>dn</i>) du GaP calculées avec GGA-PBE	56
Figure III.6	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et des spins minoritaires (<i>dn</i>) du GaP calculées avec TB-mBJ	56
Figure III.7	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et des spins minoritaires (<i>dn</i>) du $Ga_{0.75}Ti_{0.25}P$ calculées avec GGA-PBE	57
Figure III.8	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et des spins minoritaires (<i>dn</i>) du $Ga_{0.75}Ti_{0.25}P$ calculées avec TB-mBJ	57
Figure III.9	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et des spins minoritaires (<i>dn</i>) du $Ga_{0.75}Ti_{0.25}P$ calculées avec TB-mBJ	69

Liste des Tableaux

Tableau III -1	Paramètres d'équilibre a , B et B' des matériaux GaP et $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$	51
Tableau III -2	Les calculs des énergies du gap indirect ($E^{\Gamma X}$) de GaP, le gap demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et le gap demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires de $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$	54
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 du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$	60

Introduction générale

Introduction générale :

La spintronique, également connue sous le nom de la magnéto-électronique, est une nouvelle génération de la microélectronique qui implique l'utilisation à la fois des deux degrés de liberté la charge et de spin de l'électron [1, 2]. Au cours de la dernière décennie, le développement des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) pour la spintronique ont créé une révolution dans la technologie de traitement et de stockage de l'information. Les DMS demi-métalliques ferromagnétiques à base de III-V dopés avec les métaux de transition sont les principaux candidats pour dispositifs spintroniques de haute performance dans l'avenir [3, 4], car ils sont caractérisés par une température de Curie supérieure à la température ambiante et possèdent un comportement demi-métallique ferromagnétique (DMF) [5]. Ils ont une bande interdite au niveau de Fermi pour une direction de spin et conducteur pour des porteurs de charge de l'autre direction de spin [6]. Ainsi, le caractère DMF joue un rôle important dans le développement des nouveaux matériaux pour les dispositifs spintroniques, en particulier en tant que source de porteurs polarisés en spin injectés dans les DMS [7]. Récemment, plusieurs études théoriques [8-11] ont été réalisées sur des DMS à base des semiconducteurs II-VI et III-V dopés aux éléments de métaux de transition afin de prédire leur utilisation dans les applications spintroniques. D'autre part, de nouvelles études expérimentales ont été menées dans ce contexte [12-15].

Le GaP est un matériau important appartenant au groupe de semiconducteurs de type III-V, il cristallise dans la phase blende de zinc avec une large bande interdite indirecte [16]. Ce composé a reçu beaucoup d'attention en tant que matériau d'exploitation dans une large gamme

d'application de dispositifs optoélectroniques modernes, notamment des photo-détecteurs, les émetteurs de lumière, les afficheurs électroluminescents et des diodes de puissance, ainsi qu'un matériau modèle permettant d'examiner les propriétés fondamentales des semiconducteurs [17]. Bien que plusieurs études expérimentales ont considéré le GaP dopé au manganèse comme un meilleur candidat en tant que DMS. T. Dietl et al. [18] ont prédit que le DMS GaMnP possède une température de Curie (T_C) au voisinage de 100 K, ainsi M.A. Scarpulla et al. [19] ont trouvé que le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ représente un nouveau système d'alliage de DMS dans lequel des porteurs fortement localisés stabilisent le ferromagnétisme. D'autre part, la propriété demi-métallique ferromagnétique a été théoriquement prédit dans plusieurs matériaux DMS basés sur le GaP dopé tels que le $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$ ($x = 0.125, 0.25$ et 0.5) [20], le $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$ ($x = 0.03, 0.06, 0.125$ et 0.25) [21], le $\text{Ga}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ [22], $\text{Ga}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ [23] et Ti dopé GaP [24].

L'objectif de notre travail est de faire une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur GaP dans la structure blende de zinc (B3) substitué par l'impureté de titane (Ti) tel que le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}$ à la concentration $x = 0.25$ afin de prédire son utilisation dans les applications de l'électronique de spin. Nous avons utilisé dans nos calculs les méthodes du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) (FP-LAPW) [25] implémentée dans le code WIEN2K [26], où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé qui a été proposée en 2006 par Z. Wu et R.E. Cohen (GGA-WC) [27].

Notre travail est présenté en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrivons les composés DMS ainsi que leur importance pour les applications spintroniques. Le deuxième chapitre décrit les méthodes de premier principe telles que de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [28] et la méthode FP-LAPW [25]. Dans le troisième chapitre, nous présentons les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ ainsi que les discussions et les interprétations de ces résultats comparés avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux, suivies par une conclusion.

Références :

- [1] Kılıc, A., Kervan, N., Kervan, S.: J. Supercond. Nov. Magn. 28(6), 1767-1772 (2015)
- [2] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: J. Supercond. Novel Magn. 28, 3163–3172 (2015)
- [3] Wolf, S.A. et al.: Science 294, 1488 (2001)
- [4] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: Rev. Mod. Phys. 76(2), 323–410 (2004)
- [5] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: J. Supercond. Nov. Magn. 27, 293 (2014)
- [6] de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)
- [7] Mokaddem, A., Doumi, B., Sayede, A., Bensaid, D., Tadjer, A., Boutaleb, M.: J. Supercond. Nov. Magn. 28, 157 (2015)
- [8] Liang, P., Liu, Y., Hu, X.H., Wang, L., Dong, Q., Jing, X.: J. Magn. Magn. Mater. 355, 295 (2014)
- [9] Sajjad, M., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Younas, M., Abid, M., Shaukat, A.: J. Supercond. Nov. Magn. 27, 2327 (2014)
- [10] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166 (2015)
- [11] Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Shaukat, A., Khenata, R.: J. Magn. Magn. Mater. 379, 63 (2015)
- [12] Borges, R.P., Ribeiro, B., Cruz, M.M., Godinho, M., Wahl, U., da Silva, R.C., Gonçalves, A.P., Mag'en, C.: Eur. Phys. J. B 86, 254 (2013)
- [13] Wang, F., Huang, W.W., Li, S.Y., Lian, A., Zhang, X.T., Cao, W.: J. Magn. Magn. Mater. 340, 5 (2013)

- [14] Singh, J., Kumar, S., Verma, N.K.: Mater. Sci. Semicond. Process. 26, 1 (2014)
- [15] Babu, B., Aswani, T., Rao, G.T., Stella, R.J., Jayaraja, B., Ravikumar, R.V.S.S.N.: J. Magn. Mater. 355, 76 (2014)
- [16] Al-Douri, Y., Reshak, A.H.: Appl. Phys. A 104, 1159 (2011)
- [17] Pyshkin, S.L., Ballato, J., Chumanov, G.: J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 9, 33 (2007)
- [18] Dietl, T., Ohno, H., Matsukara, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)
- [19] Scarpulla, M.A., Cardozo, B.L., Farshchi, R., Hlaing Oo, W.M., McCluskey, M.D., Yu, K.M., Dubopn, O.D.: Phys. Rev. Lett. 95, 207204 (2005)
- [20] Huang, H.M., Luo, S.J., Yao, K.L.: Phys. Status Solidi B 248, 1258–1263 (2011)
- [21] Saini, H.S., Singh, M., Reshak, A.H., Kashyap, M.K.: J. Alloy. Compd. 536, 214–218 (2012)
- [22] Ahmad, I., Amin, B.: Comput. Mater. Sci. 68, 55–60 (2013)
- [23] Haneef, M., Arif, S., Akbar, J., Abdul-Malik, A.: J. Electron. Mater. 43, 3169–3176 (2014)
- [24] Saini, H.S., Kashyap, M. K., Kumar, M., Thakur, J., Singh, M., Reshak, A.H., Saini, G.S.S. (2015). J. Alloy. Compd. 649, 184–189 (2015)
- [25] Gao, S.: Comput. Phys. Commun.153, 190-198 (2003).
- [26] 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)
- [27] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [28] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)

CHAPITRE 1

Semiconducteurs Magnétiques

I-1. L'électronique de spin (Spintronique) :

La microélectronique classique est basée sur la charge de l'électron, tandis que de spin de ce dernier n'est pas exploité. L'électronique de spin où spintronique est un moderne domaine de l'électronique qui exploite la charge de l'électron plus son spin (moment magnétique), qui offre la possibilité de générer des nouveaux phénomènes physiques et intéressantes perspectives [1]. Plusieurs recherches ont été réalisées dans ce domaine afin d'améliorer les dispositifs de traitement des données [2]. Les dispositifs multifonctionnels de spintronique comme par exemple les capteurs et mémoires magnétique sont basées sur des hétéro-structures de couches minces composées par des métaux ferromagnétiques [3]. En 1988, A. Fert et al. ont découvert le phénomène de la magnétorésistance géante (GMR) [4], qui a été exploitée pour la spintronique afin d'augmenter les capacités de stockage de l'information dans des disques durs. En 2007, Albert Fert et Peter Grünberg en Allemagne [5], ont obtenus le prix Nobel de physique pour leur découverte sur la GMR.

Récemment, les chercheurs concentrent leurs travaux sur de nouveaux matériaux caractérisés par une certaine performance technologique afin de réaliser de nouveaux dispositifs spintroniques. Parmi ces nouveaux matériaux, les semiconducteurs magnétiques dilués attirent beaucoup d'attention ces dernières années car ils sont des candidats prometteurs pour la réalisation de semiconducteurs ferromagnétiques avec une température de Curie (T_C) supérieure à la température ambiante [6]. Actuellement, les chercheurs consacrent leurs études sur les matériaux innovants pour les nouvelles applications pour de dispositifs spintroniques telles que la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel la mémoire vive magnétique à

effet de couple de transfert de spin (Spin-Transfer Torque-Magnetic Random Access Memory) (STT-RAM), les applications logiques et quantiques, les capteurs et les transistors à base de spin [7].

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

Au début des années 90, le terme dilué dans les composés semiconducteurs ferromagnétiques a été apparu dans des recherches sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Les DMS sont des semiconducteurs dans lesquels une fraction non négligeable est remplacée par des ions magnétiques des métaux de transition ou des terres rares, ce qui entraîne divers effets coopératifs. Plus important encore, l'état de la magnétisation change les propriétés électroniques (et inversement) à travers l'interaction échange de spin entre les moments magnétiques locaux et les porteurs. Parmi les ions magnétiques, de nombreux éléments de transition, en particulier l'élément de manganèse (Mn), qui tend à adopter un état fondamental magnétique, peuvent être substitués à la place des cations des groupe II ou III des semiconducteurs II-III ou II-VI, respectivement. Le premier composé DMS a été réalisé à partir d'une matrice du semiconducteur InAs de type III-V dopé par les éléments manganèse (Mn) [8].

Les semiconducteurs magnétiques sont largement utilisés pour les applications de spintronique en raison de leurs propriétés magnétiques et semiconductrices. Ces propriétés peuvent être combinées en dopant des ions magnétiques appropriés dans des semiconducteurs hôtes [9]. Les DMS développés peuvent être utilisés en tant que dispositifs électroniques possédant à la fois des caractéristiques de spin et de charge [10]. En raison de ce caractère spécial, ces matériaux sont utilisés dans les portes de fonctions

logiques et les périphériques de stockage. L'activité photochimique de tous ces DMS les rend également potentiellement réalisables pour de futures applications de spintronique pour des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires à spin [9].

Parmi les DMS à base des semiconducteurs III-V, le GaMnAs a été le plus étudié et qui possède la plus grande température de Curie (T_C) de 173 K [11]. Des efforts importants dans les études expérimentales et théoriques ont été consacrés aux alliages $Ga_{1-x}Mn_xAs$ au cours des 10 dernières années [12]. Plusieurs propriétés magnétiques intéressantes sont observées dans ces alliages, telles que la température de Curie élevée [13]. Des recherches récentes se développent afin de trouver des DMS dont leur température de Curie soit plus grande que la température ambiante.

I-3. Interactions magnétiques dans les DMS :

L'interaction magnétique dans les DMS est considérée comme étant l'interaction entre deux systèmes différents, le premier est composé des électrons délocalisés et l'autre constitué par les électrons localisés des impuretés magnétiques substituées [14]. Nous pouvons donc distinguer entre deux types d'interactions; l'interaction d'échange qui résulte entre électrons délocalisés et les ions des impuretés magnétiques appelée les interactions sp-d. Ces interactions sont l'origine de l'effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction par l'existence d'un champ magnétique. La deuxième interaction appelée d-d, qui est induit par l'interaction entre les états d des ions magnétiques. Pour cette dernière interaction, les propriétés magnétiques des DMS sont originaires du couplage des moments localisés sur des différents sites.

I-3.1. L'interaction d'échange $sp-d$:

L'interaction d'échange $s(p)-d$ résulte de l'interaction entre deux types de porteurs délocalisés et localisés. Les porteurs délocalisés sont les orbitales s des cations situés dans la bande de conduction ou orbitales p des anions de la bande de valence, tandis que les porteurs localisés sont des états électriques des orbitales d dans le cas des éléments de métaux de transition. L'interaction $s(p)-d$ forme une caractéristique indispensable dans les DMS ferromagnétiques, qui peut être écrite sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg [15]:

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

où le S_i est le spin de l'ions magnétique de transition situé à la position R_i , le s est le spin du porteur délocalisé qui est situé à la position r et le J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons de l'ion de transition. On peut remplacer l'opérateur de spin (S_i) par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$ par l'utilisation de l'approche du champ moléculaire

Dans le cristal, les ions de l'élément de métal de transition (MT) sont distribués aléatoirement. Par conséquent, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est détruit.

Par utilisation de l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites atomiques des éléments de métaux de transition par une moyenne sur tous les sites cationiques multipliée par la concentration (x) du métal de transition, l'Hamiltonien peut s'écrire sous l'expression suivante: $H_{ech} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle s$ (I.2)

L'interaction entre les porteurs de la bande de conduction d'une part ou avec les porteurs de la bande de valence d'autre part et les électrons localisés des orbitales (d) s'écrit sous la forme d'un Hamiltonien d'échange:

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

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

où (xN_0) est la concentration d'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'échange $s-d$ et $p-d$ sont respectivement notées α et β . L'interaction ferromagnétique ou antiferromagnétique si ces paramètres sont positifs ou négatifs, respectivement. Généralement, la constante β est plus élevée (en valeur absolue) que α .

I-3.2. Double échange :

L'étude de Jonker et van Santen des manganites substitués $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (D est un cation alcalino-terreux divalent) a permis [16, 17] d'envisager une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de type de ces matériaux. Ce comportement a été expliqué par le modèle de Zener [18] appelé le mécanisme de double échange. Dans ce modèle, les ions de l'oxygène contribuent pour assurer le transport des électrons entre les cations des manganèses Mn^{+3} et Mn^{+4} séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système de la Figure I-1, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: \text{Mn}^{+3} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+4}$ et $\psi_2: \text{Mn}^{+4} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+3}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes: $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du système est minimale quand l'orientation des spins des cations de manganèse voisins est parallèle, menant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

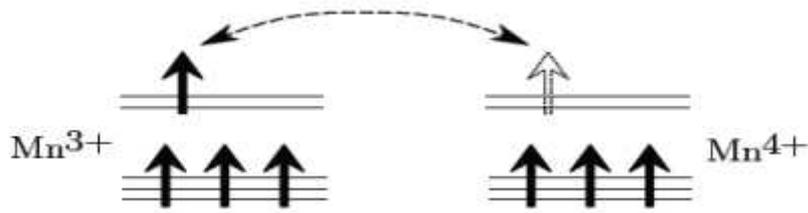


Figure I.1 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} .

I-4. Matériaux demi-métalliques :

Au cours des dernières décennies, de nombreux groupes ont employé des atomes de métaux ferromagnétiques en tant que sources d'injection des électrons polarisés en spin dans les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques [19, 20]. Comment induire et injecter efficacement les électrons polarisés en spin dans les matériaux sont les facteurs clés pour améliorer les performances des dispositifs spintroniques [20, 21].

Les semiconducteurs magnétiques dilués sont dopés par des ions magnétiques, ces derniers génèrent des électrons polarisés en spin, qui produisent des changements des densités d'états électroniques au tour du niveau de Fermi (E_F) des spins majoritaires (up) et de spin minoritaires (down) [22]. Dans ces matériaux, la polarisation de spin (P) au niveau de E_F est calculée par la relation suivante [19]:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \dots \dots \dots (I.7)$$

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

Groot et al. [23] ont introduit pour la première fois le concept demi-métallique d'un matériau, qui possède un gap dans une direction de spin et un

caractère métallique pour l'autre direction. Pour un composé demi-métallique ferromagnétique, la densité d'états $N_{\uparrow}(E_F)$ ou $N_{\downarrow}(E_F)$ égale à zéro au niveau E_F , conduisant à une polarisé en spin de 100 % ($P = 1$) comme le montre la Figure I.2 [24].

Récemment, l'étude des matériaux semiconducteurs magnétiques a augmentée considérablement en raison de ses applications technologiques supérieures dans les propriétés optoélectroniques, l'irradiation solaire et l'irradiation photovoltaïque [25]. Cependant, les opérations logiques et le stockage des informations pour les dispositifs spintroniques sont réalisés en contrôlant le degré supplémentaire de liberté des électrons, à savoir le spin, qui est assez différent des dispositifs électroniques classiques [20]. Cependant, certains problèmes persistants subsistent, tels que la basse température de Curie et la tendance à la concentration en dopants [26]. La recherche de nouveaux matériaux efficaces avec une température de Curie élevée et une meilleure stabilité devient urgente pour répondre aux exigences des dispositifs spintroniques [20].

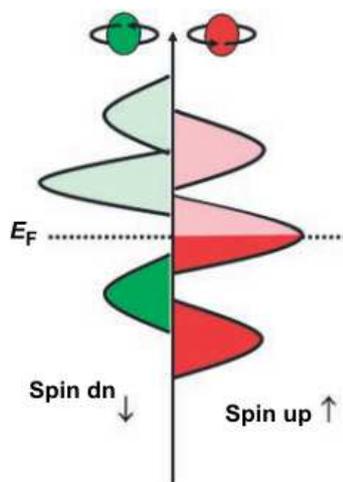


Figure I.2 : La DOS d'un matériau demi-métallique ferromagnétique. Le gap se produit dans la direction des spins minoritaires (dn) mais des spins majoritaires (up) sont métalliques. [24]

Références :

- [1] Wang, K.Y., Edmonds, K.W., Campion, R.P., Gallagher, B.L., Farley, N.R.S., Foxon, C.T., Sawicki, M., Boguslawski, P., Dietl, T.: J. Appl. Phys. 95(11), 6512–6514 (2004)
- [2] Prinz, G.A: Science 282 (5394), 1660–1663 (1998)
- [3] Parkin, S., Jiang, X., Kaiser, C., Panchula, A., Proceedings of the IEEE 91(5), 661– 680 (2003)
- [4] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A.: Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472–2475 (1988)
- [5] Berkowitz, A.E., Mitchell, J.R.: Phys. Rev. Lett. 68 (25), 3745–3748 (1992)
- [6] Yunusov, Z.A., Yuldashev, S.U., Kang, T.W., Lee, S.J., Kwon, Y.H., Jeon, H.C.: J. Korean Phys. Soc.: 74(2), 168–172 (2019)
- [7] Zhanga, W., Gao, W., Zhanga, X., Lia, Z., Lu, G. : Appl. Surf. Sci. 434, 643–668 (2018)
- [8] Munekata, H., Ohno, H., von Molnar, S., Segmüller, A., Chang, L. L., Esaki, L.: Phys. Rev. Lett. 63(17), 1849–1852 (1989)
- [9] Ghosh, S.S., Choubey, C., Sil, A.: Superlattices Microst., 125, 271–280 (2019)
- [10] Ahmed, S.A.: Results Phy. 7, 604-610 (2017)
- [11] Dietl, T., Haury, A., Merle d'Aubigné, Y.: Phys. Rev. B, 55(6), R3347–R3350 (1997)
- [12] Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., Kučera, J., MacDonald, A. H.: Rev. Mod. Phys. 78(3), 809–864 (2006)
- [13] Ouerghui, W., Abdallah, H.B., Saad, K.B.: Phys. Status Solidi B 254(10), 1700115 (2017)
- [14] Doumi, B.: Thèse de Doctorat « physique des matériaux », (2013) <http://rdoc.univ-sba.dz/handle/123456789/239>
- [15] Bastard, G., Rigaux, C., Guldner, Y., Mycielski, J., Mycielski, A. J. Phys., 39(1), 87–98 (1978)
- [16] Jonker, G. H., Van Santen, J. H. Physica, 16(3), 337–349 (1950)

- [17] Van Santen, J.H., Jonker, G.H.: *Physica*, 16(7-8), 599–600 (1950)
- [18] Zener, C.: *Phys. Rev.* 83, 299 (1951)
- [19] 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)
- [20] Zhou, N., Cheng, Y., Huang, B., Liao, X.: *Physica B*, 557, 6–11 (2019)
- [21] Mi, W., Yang, H., Cheng, Y., Bai, H.: *Solid State Commun.* 152(13), 1108–1111 (2012)
- [22] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: *Sci. Semicond. Process.* 32, 166 (2015)
- [23] de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024–2027 (1983)
- [24] Felser, C., Fecher, G.H., Balke, B.: *Angew. Chem. Int. Edit.* 46, 668–699 (2007)
- [25] Amudhavalli, A., Rajeswarapalanichamy, R., Iyakutti, K., Kushwaha, A.K.: *Comput. Matter. Sci.* 14, 55–66 (2018)
- [26] Cui, X.Y., Medvedeva, J.E., Delley, B., Freeman, A.J., Newman, N., Stampfl, C.: *Phys. Rev. Lett.* 95(25), 256404 (2005)

CHAPITRE 2

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

II-1. Les approximations de base :

II-1.1. Hamiltonien exact du cristal:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Soit:

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

II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

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

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

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

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

II-1.3. Approximation de Hartree :

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

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

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

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

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

où :

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

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

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

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

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

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

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

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

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

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

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

II-1.4. Approximation de Hartree-Fock

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

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

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

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

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

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

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

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

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

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

II-2.1. Introduction :

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

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

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

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

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

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

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

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

II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

Théorème 1:

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

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

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

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

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

Théorème 2 :

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

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

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

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

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

et dont les propriétés sont :

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

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

II-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II-2.4. Equations de Kohn et Sham :

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

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

On définit alors la fonctionnelle

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec le potentiel local X_α

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

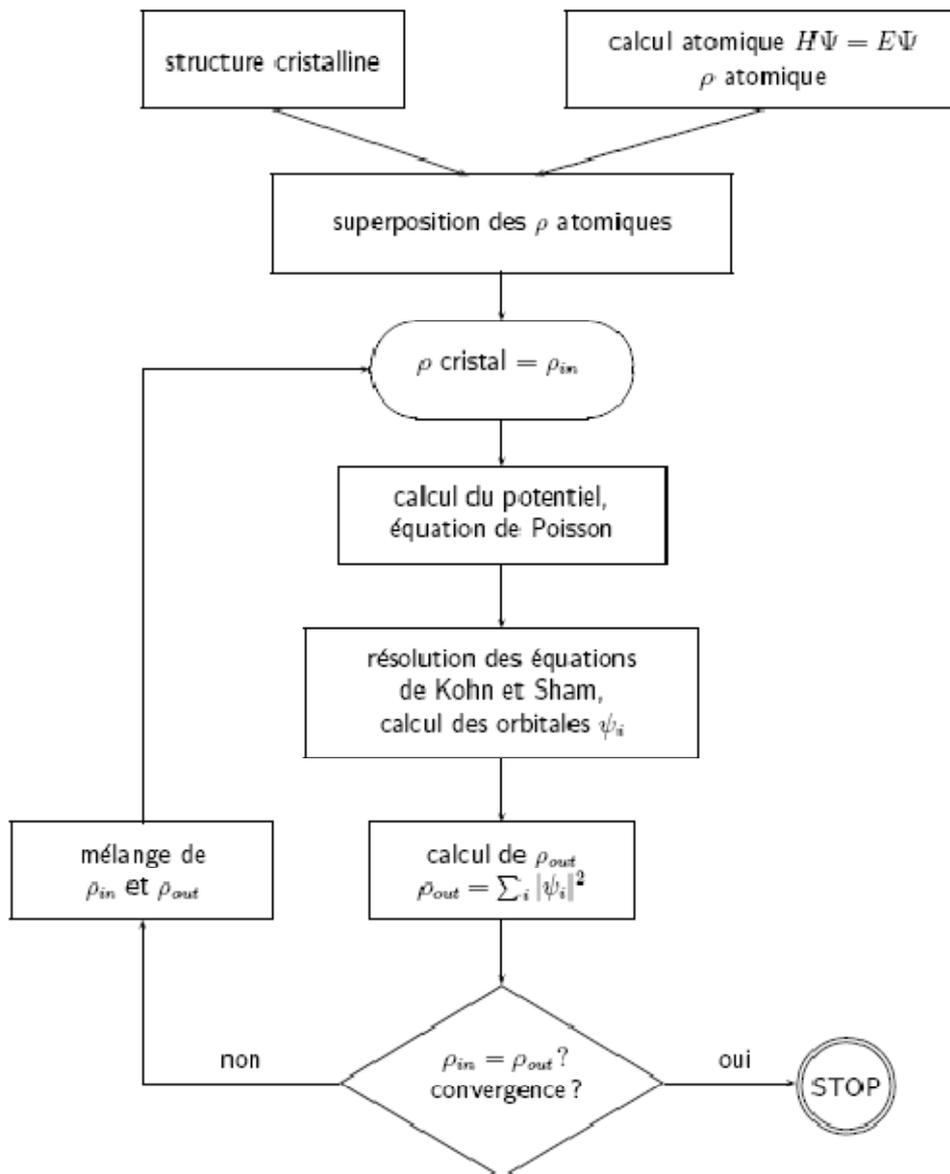


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

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

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

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

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

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

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

II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW :

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

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

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

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

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

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

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

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

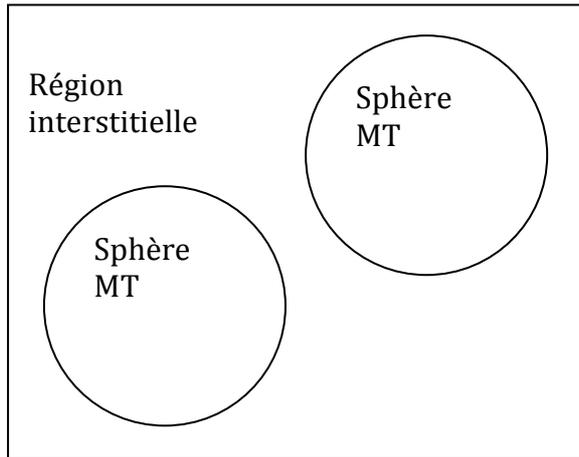


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

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

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

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

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

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

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

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.42) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

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

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

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

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

II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II-4.3.2. Construction des fonctions radiales :

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

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

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

Références :

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

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

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

CHAPITRE 3

Résultats et interprétations

III-1. Méthodes et détails des calculs :

Dans cette étude, nous avons utilisé les méthodes du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [1] pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques du semiconducteur phosphure de galium (GaP) substitué par l'impureté de titane (Ti) tel que le $\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}$ à la concentration $x = 0.25$. Nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)[2] implémentée dans le code de WIEN2k [3], où les équations de Kohn-Sham [4] sont résolues par l'approximation de Muffin-tin (MT) [5]. Dans cette approximation, la maille unitaire est divisée en deux types de zones, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de Muffin-tin, centrées sur les différents sites atomiques, et la région interstitielle entre les atomes [6]. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la région interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne. Ainsi, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique dans la sphère de Muffin-tin, tandis que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes [7]. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul.

L'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [8] a été employée pour déterminer les propriétés structurales des deux composés tels que le GaP et le $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$. Les propriétés électroniques ont été calculées par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [9]. Nous avons utilisé ensuite le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation

de la densité locale (TB-mBJ) pour améliorer les valeurs des gaps de GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P et de calculer les moments magnétiques de Ga_{0.75}Ti_{0.25}P [10, 11]

Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff $l_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff $R_{\text{MT}} k_{\max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [12]. Les états électroniques telles que le titane (²²Ti): 4s² 3d², le Galium (³¹Ga): 4s² 3d¹⁰ 4p¹ et le phosphore (¹⁵P): 3s² 3p³ ont été traités comme des états de valence à cause de leurs énergies relativement élevées.

Les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes Ti, Ga et P ont été choisis de telle façon que les sphères 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 maillage de Monkhorst et Pack [13, 14] de (10 x 10 x 10) et (4 x 4 x 4) pour les composés GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P, respectivement. L'optimisation des paramètres structuraux nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, cette convergence est assurée par la répétition du procédé d'itération jusqu'à ce que l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. Il nous faut en moyenne entre sept et seize points spéciaux pour achever cette convergence.

Nous avons ajusté les énergies totales en fonction des volumes par l'utilisation l'équation de Murnaghan [15] donnée par l'expression (III.1) afin de déterminer les paramètres des réseaux d'équilibre des deux matériaux étudiés.

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

Nous avons déterminé les constantes des paramètres des mailles (a) à partir des minimums des courbes $E_{\text{tot}}(a)$ qui représentent les variations des énergies totales en fonction des volumes. Les modules de compressibilité (B) sont déterminés par l'équation suivante :

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

L'équation suivante (III.3) est utilisée pour calculer la première dérivée du module de compressibilité (B'):

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

III-2. Propriétés structurales des matériaux GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P:

III-2.1. Représentation des structures des matériaux GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P:

Le GaP appartient au groupe de semiconducteurs de type III-V, il est un semiconducteur important à cause de sa large bande interdite de type indirecte [16]. Ce composé cristallise dans la phase blende de zinc dans un système cubique faces centrées (F) avec le groupe d'espace de ($F\bar{4}3m$) N° 225 (Figure III.1), où les atomes Ga et P sont situés aux positions (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25), respectivement.

La supermaille Ga₃TiP₄ de huit atomes a été générée par substitution du cation de galium (Ga) situé la position (0, 0, 0) par l'atome de titane (Ti). Nous avons obtenu la supermaille (1 x 1 x 1) de Ga_{0.75}Ti_{0.25}P de 8 atomes avec la concentration $x = 0.25$, qui possède la structure cubique avec le groupe d'espace de ($P\bar{4}3m$) N° 215 (Voir la Figure III.2).

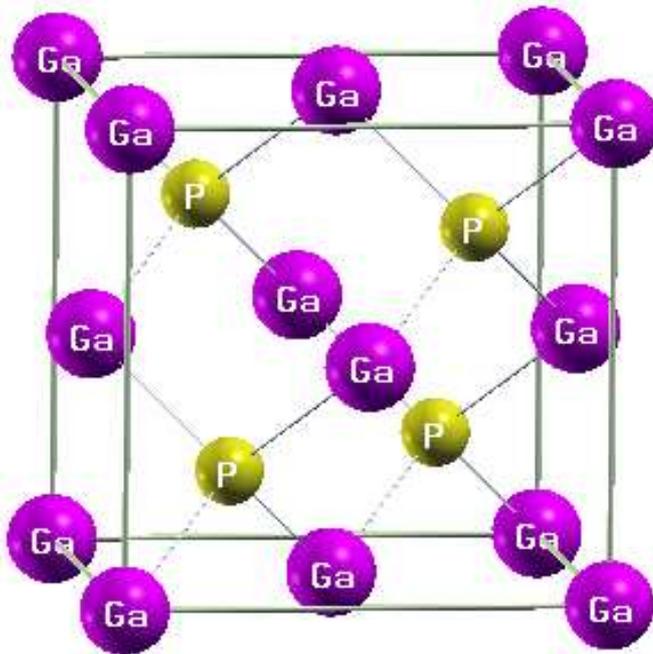


Figure III.1 : Structure cristalline blende de zinc (B3) du composé GaP.

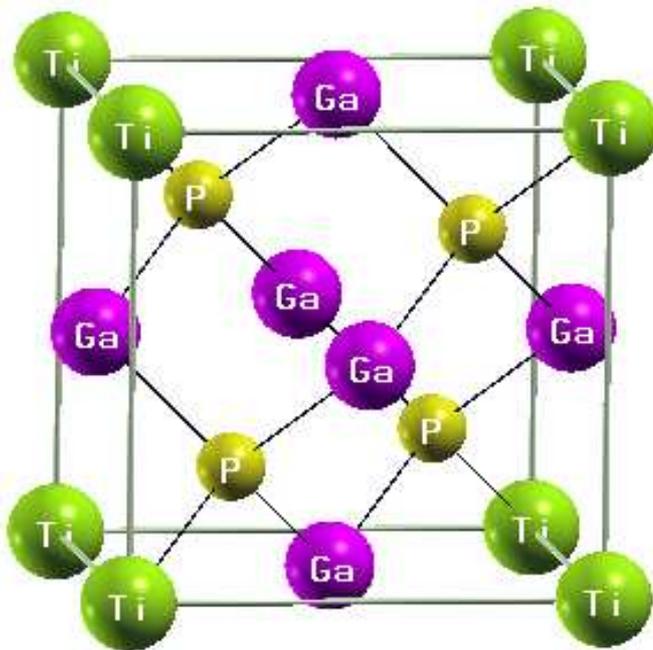


Figure III.2 : Structure cristalline de la supermaille de 8 atomes du composé Ga_{0.75}Ti_{0.25}P.

III-2.2. Paramètres structuraux :

Les variations des l'énergies totales en fonction des volumes des deux composés GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P sont représentés respectivement par les Figures III.3 et III.4. Les propriétés structurales sont déterminés par l'ajustement des courbes de ces figures par l'équation de Murnaghan [15]. Les résultats les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilité (B) et ses premières dérivées (B') ainsi que d'autres calculs théoriques [17, 18] et expérimentaux [19, 20] sont données par le Tableau III.1 à des fins de comparaison. Pour le semiconducteur binaire GaP, les constantes a et B sont en bon accord avec les données expérimentales [19, 20] et les valeurs théoriques [17, 18] trouvés par l'utilisation de la même approximation GGA-WC. Nous constatons que le paramètre de réseau du composé ternaire Ga_{0.75}Ti_{0.25}P est supérieur à celui de GaP à cause de la différence de taille des rayons ioniques de titane (Ti) et galium (Ga), le même comportement a été constaté par H.S. Saini et al. [21] dans leurs étude sur le Ga_{1-x}Ti_xP aux concentrations $x = 0.02, 0.03$ et 0.06 comparé avec le GaP. Nous avons trouvé que le module de compressibilité de Ga_{0.75}Ti_{0.25}P est inférieur à celui de GaP, qui indique que ce dernier est dur par rapport au composé ternaire Ga_{0.75}Ti_{0.25}P.

Tableau III .1 : Paramètres d'équilibre a , B et B' des matériaux GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
GaP	5.446	84.98	4.60	GGA-WC
Ga _{0.75} Ti _{0.25} P	5.491	81.65	4.46	GGA-WC
Autres calculs				
GaP	5.446 [17]	85.96 [17]	4.55 [17]	GGA-WC
	5.448 [18]	85.50 [18]		GGA-WC
	5.451 [19]	88.00 [20]		Expérimentale

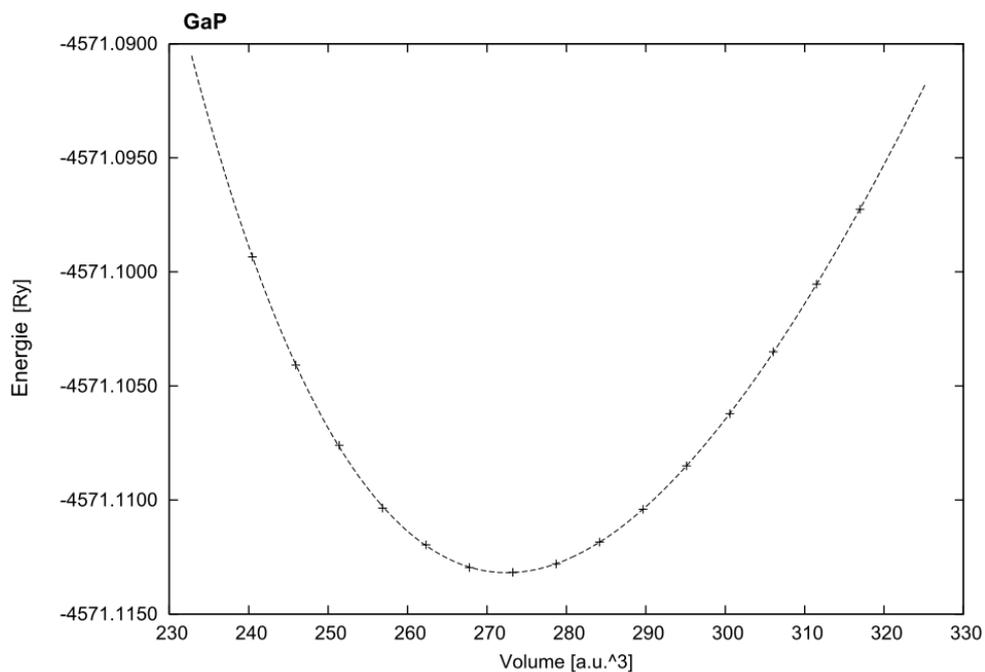


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du GaP.

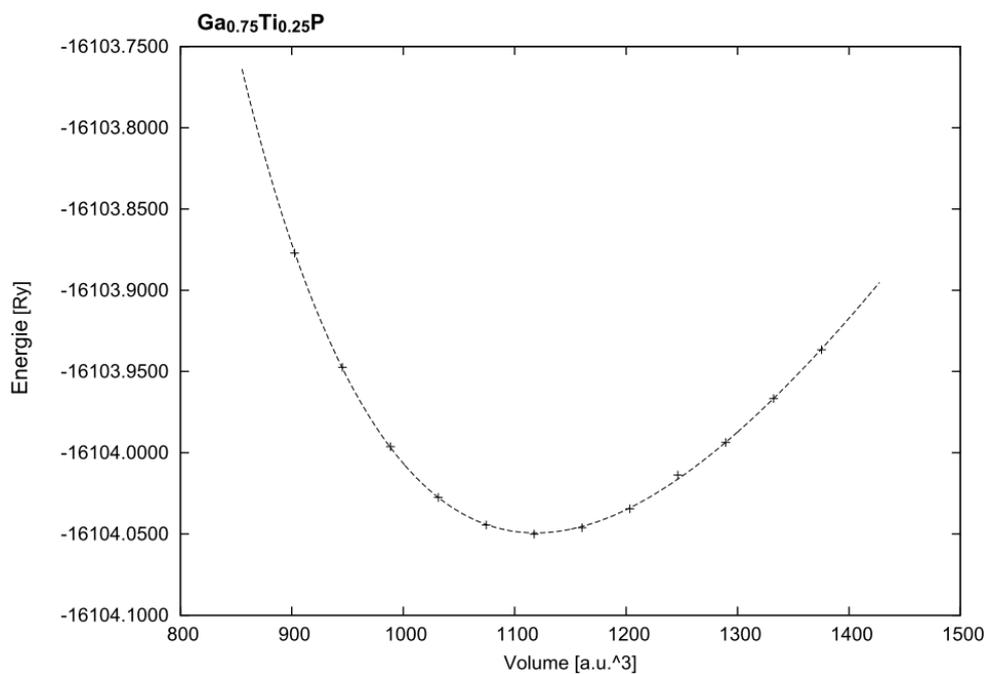


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Ga_{0.75}Ti_{0.25}P.

III-3. Propriétés électroniques des matériaux GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P :

Dans cette partie, nous avons utilisé les résultats des paramètres des réseaux pour déterminer les propriétés électroniques des composés GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P. Les structures électroniques ont été calculées par l'approximation GGA-PBE, puis ils ont été améliorées par l'approche du potentiel TB-mBJ [10, 11], afin de déterminer les gaps parfaits des deux matériaux.

III-3.1. Structures de bandes :

Nous avons calculé les structures de bandes de GaP et Ga_{0.75}Ti_{0.25}P par l'approximation GGA-PBE. Nous avons ensuite amélioré les calculs des gaps des bandes interdites en utilisant l'approche TB-mBJ. Les structures de bandes polarisées en spin de GaP calculées par GGA-PBE et TB-mBJ sont montrées par les Figures III.5 et III.6, respectivement. Les Figures III.7 et III.8 représentent les structures de bandes polarisées en spin de Ga_{0.75}Ti_{0.25}P trouvées respectivement par GGA-PBE et TB-mBJ.

Nous avons constaté que les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires de GaP pour chaque méthode GGA-PBE (Figure III.5) ou TB-mBJ (Figure III.6) sont similaires de caractère semiconducteur avec un gap indirect situé entre les points de hautes symétries Γ et X. La Figure III.7 montre que les structures de bandes les spins majoritaires et minoritaires du composé dopé Ga_{0.75}Ti_{0.25}P calculées par GGA-PBE sont de nature métallique, tandis que par l'utilisation de l'approche TB-mBJ ce matériau devient demi-métallique ferromagnétique. Le comportement demi-métallique résulte de la nature métallique des spins majoritaires et la bande interdite des spins minoritaires (Figure III.8).

Le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ montre deux types de gaps, un gap demi-métallique ferromagnétique (DMF) et un gap demi-métallique (DM). Le gap DMF est situé au point de haute symétrie Γ entre le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction. Le gap demi-métallique (G_{DM}) est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de conduction par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de valence [24, 25]. Les calculs des gaps indirects ($E^{\Gamma X}$) du semiconducteur GaP, et les gaps demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires du composé dopé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ ainsi que d'autres résultats théoriques [22] et expérimentaux [23] sont donnés par le Tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 :

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

Composé	$E^{\Gamma X}$ (eV)	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	Méthode	Caractère
GaP	1.64			GGA-PBE	Semiconducteur
	2.27			TB-mBJ	Semiconducteur
$\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$		/	/	GGA-PBE	Métallique
$\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$		1.90	0.031	TB-mBJ	Demi-métallique
Autres calculs					
GaP	1.644 [22]			GGA-PBE	
	2.090 [22]			TB-mBJ	
	2.350 [23]			Expérimentale	

Le gap $E^{\Gamma X}$ du GaP de 1.64 eV trouvé par GGA-PBE et de 2.27 eV déterminé avec TB-mBJ sont en bon accord avec les valeurs théoriques de 1.64 et 2.09 eV [22] calculées respectivement par les mêmes approximations. Nous constatons que le gap indirect de GaP trouvé par TB-mBJ a été amélioré par rapport à celui de GGA-PBE à cause de la bonne performance du potentiel TB-mBJ pour le calcul des gaps des semiconducteurs et isolants [26-28]. Les spins minoritaires du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ montrent un gap demi-métallique ferromagnétique direct au point de haute symétrie Γ égal à 1.9 eV, et un gap demi-métallique égal à 0.031 eV, qui est situé entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction, tandis que les spins majoritaires sont métalliques. Par conséquent, le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin égale à 100 %, et il peut être considéré comme un candidat promoteur pour les applications en spintronique.

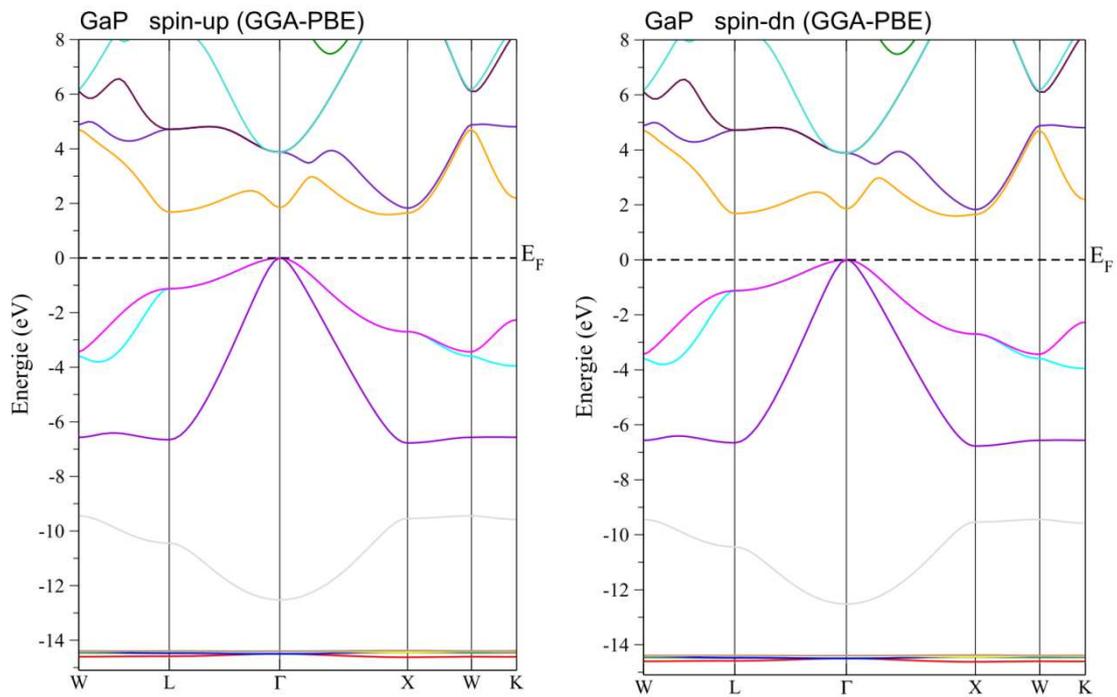


Figure III.5 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du GaP calculées avec GGA-PBE.

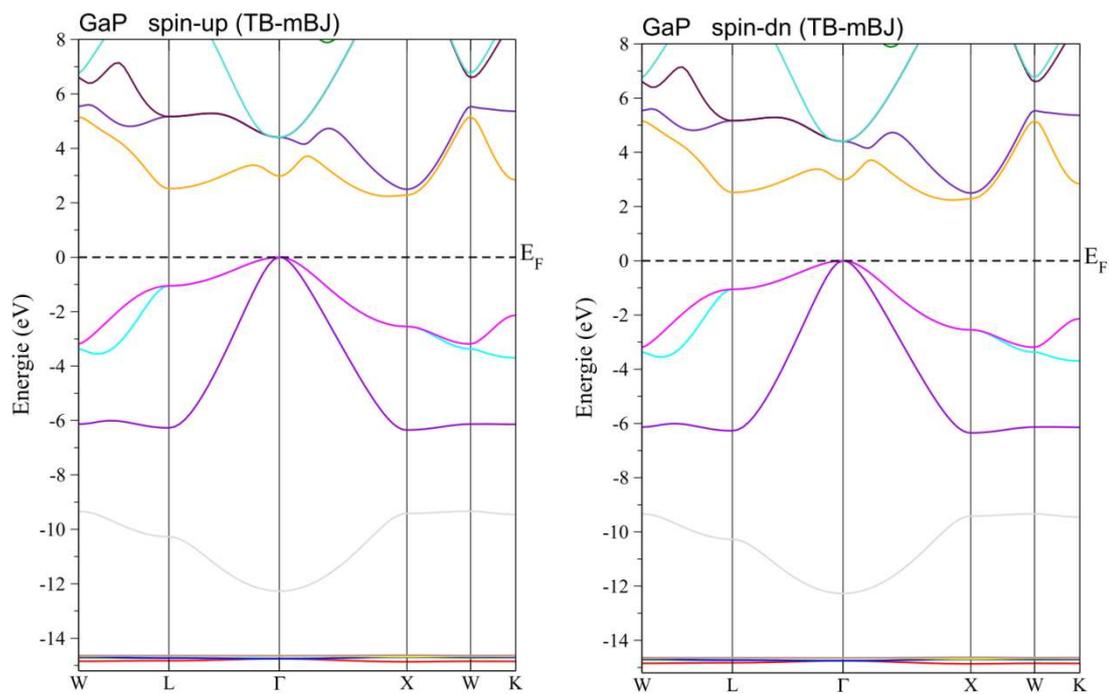


Figure III.6 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du GaP calculées avec TB-mBJ.

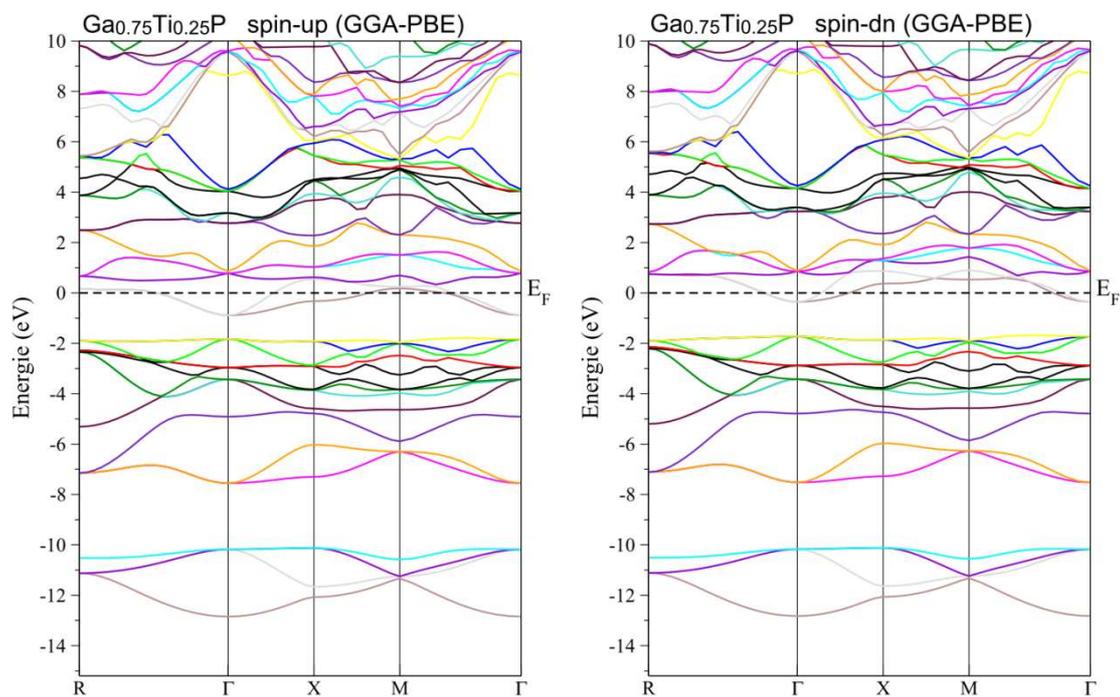


Figure III.7 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ calculées avec GGA-PBE.

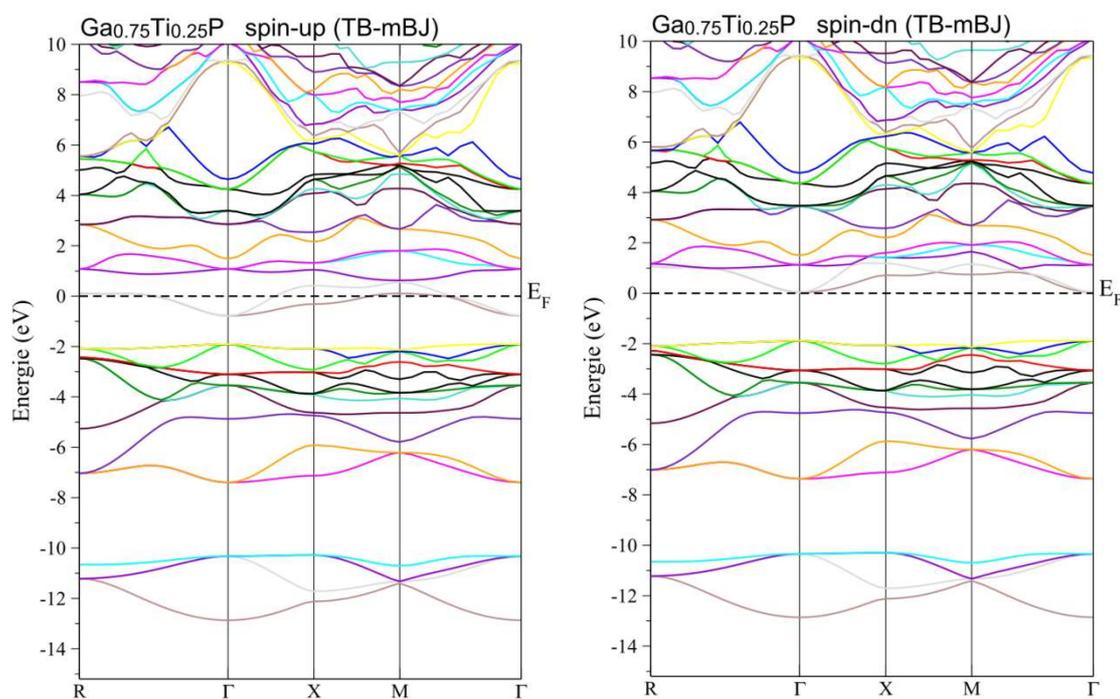


Figure III.8 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ calculées avec TB-mBJ.

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

Les calculs des DOS totales et partielles polarisées en spin de $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ sont montrés par la Figure III.9. Les courbes de cette figure révèlent que les spins minoritaires possèdent un gap, tandis que les spins majoritaires sont métalliques à cause de la forte l'hybridation entre les états 3d de (Ti) et p de (P) qui domine le niveau de Fermi. Par conséquent, le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Dans le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$, l'atome de titane (Ti) est substitué dans un environnement tétraédrique, donc les niveaux 3d de (Ti) subissent une levée de dégénérescence des états électroniques sous l'effet du champ cristallin tétraédrique crée par les ions de phosphure (P). Ces niveaux se divisent en deux groupes séparés; un triplet des états de haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques [29, 30]. La Figure III.9 montre que les états t_{2g} sont situés au-dessus des états e_g , qui confirme que l'atome de Ti est placé dans un milieu tétraédrique. K. Sato et al. [31, 32] ont expliqué le magnétisme dans les semiconducteurs magnétiques dilués par l'interaction ferromagnétique de double d'échange, dont les états anti-liants sont partiellement occupés. Nous pouvons interpréter l'origine du magnétisme dans le matériau $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$, par l'hybridation les états partiellement occupés 3d de (Ti) avec les états p de (P) qui stabilise l'arrangement de l'état fondamental ferromagnétique associé avec le mécanisme de double échange [33].

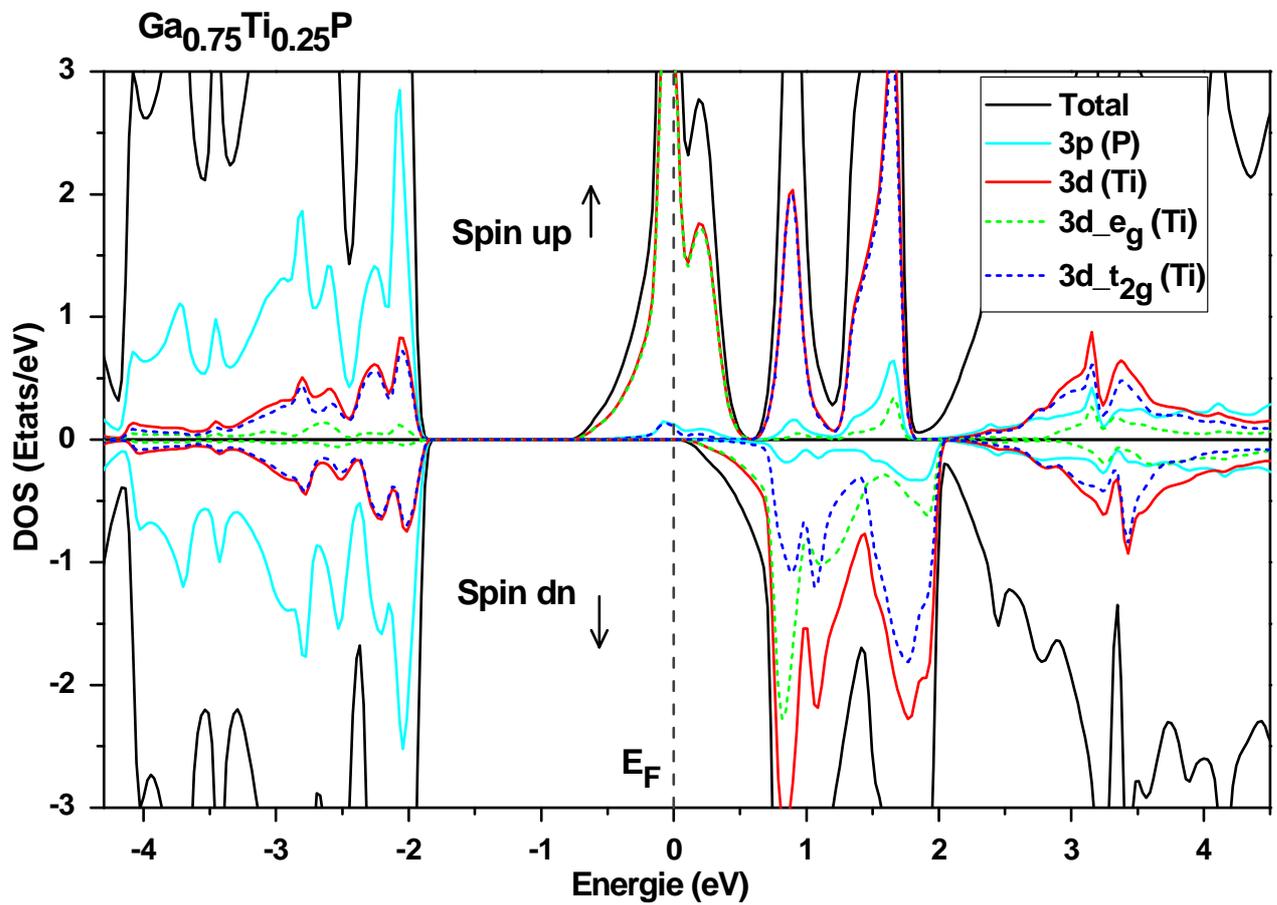


Figure III.9 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ calculées avec TB-mBJ.

III-4. Moments magnétiques du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$:

Les résultats des valeurs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels du matériau $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ calculés par TB-mBJ sont représentés dans le Tableau III.3. Le moment magnétique total du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ égal à $1 \mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr), il est généré par les états 3d de (Ti) partiellement occupés par un électron d'après la règle de Hund. Le nombre entier de $1 \mu_B$ de ce moment confirme le comportement demi-métallique de notre matériau.

Le moment magnétique de Ti est réduit moins de $1 \mu_B$ et des petites contributions sont induites sur les sites de Ga et P et interstitiel à cause de l'interaction d'échange p-d. Les signes positifs des moments magnétiques de Ti et Ga, indiquent que l'interaction est ferromagnétique entre Ti et Ga, tandis que le signe négatif du moment magnétique de P, signifie que l'interaction est antiferromagnétique entre les moments magnétiques des atomes (Ti et Ga) et P. Les résultats des moments magnétiques confirment la nature ferromagnétique du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$.

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 du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$.

Composé	Total (μ_B)	Ti (μ_B)	Ga (μ_B)	P (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$	1	0.687	0.066	-0.015	0.265

Références :

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Schwarz, K., Blaha, P.: Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003)
- [3] 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)
- [4] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–A1138 (1965)
- [5] Canning, A., Mannstadt, W., Freeman, A.J.: Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000)
- [6] Schwarz, K.: J. Solid State Chem. 176, 319–328, (2003)
- [7] Gao, S.: Comput. Phys. Commun. 153, 190–198 (2003)
- [8] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [9] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [10] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [11] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [12] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [13] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [14] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [15] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [16] Al-Douri, Y., Reshak, A.H.: Appl. Phys. A 104, 1159 (2011)
- [17] Tran, F., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [18] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: J. Supercond, Nov. Magn. 28, 3163–3172 (2015).

- [19] Heyd, J., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Martin, R.L.: J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005)
- [20] Wang, S.Q., Ye, H.Q.: Phys. Rev. B 66, 235111 (2002)
- [21] Saini, H.S., Kashyap, M.K., Kumar, M., Thakur, J., Singh, M., Reshak, A.H., Saini, G.S.S. J. Alloys Compd. 649, 184–189 (2015)
- [22] Yousaf, M., Saeed, M.A., Ahmed, R., Alsardia, M.M., Isa, A.R.M., Shaari, A.: Commun. Theor. Phys. 58(5), 777–784 (2012)
- [23] O. Madelung, ed., Semiconductors: Data Handbook (Berlin:Springer), (2004)
- [24] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [25] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [26] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [27] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Mater. Chem. Phys. 199, 295-312 (2017)
- [28] Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: J. Alloy. Compd. 694, 1348-1364 (2017)
- [29] Cui, X.Y., Delley, B., Freeman, A.J., Stampfl, C.: Phys. Rev. Lett. 97, 016402 (2006)
- [30] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166 (2015)
- [31] Sato, K., Dederichs, P.H., Araki, K., Katayama-Yoshida, H.: Phys. Status Solidi C 7, 2855 (2003)
- [32] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001)
- [33] Akai, H.: Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998)

Conclusion

Conclusion :

Nous avons utilisé les méthodes du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k afin d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques du semiconducteur GaP et du composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ substitué au titane (Ti) à la concentration $x = 0.25$ dans la structure zinc blende.

Nous avons déterminé les propriétés structurales des composés GaP et $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ par l'approximation GGA-WC, tandis que l'approximation GGA-PBE a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. Le potentiel TB-mBJ a été utilisé pour améliorer les structures électroniques et calculer les gaps parfaits des deux matériaux et les moments magnétiques du $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$.

Les résultats des paramètres structuraux calculés par GGA-WC et les gaps indirects trouvés par GGA-PBE et TB-mBJ du GaP sont en bon accord avec les calculs théoriques avec les mêmes approximations. Le gap du semiconducteur GaP calculé par TB-mBJ est très significatif par rapport à celui trouvé par GGA-PBE à cause de la performance du potentiel TB-mBJ pour le calcul des gaps des semiconducteurs.

Le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ a un caractère métallique pour les deux directions de spins par le calcul avec GGA-PBE, mais il devient demi-métallique ferromagnétique par l'utilisation du potentiel TB-mBJ. Le comportement demi-métallique est confirmé par le nombre entier du moment magnétique total de $2 \mu_B$. Par conséquent, le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{P}$ est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 % et il peut être considéré comme un candidat promoteur pour les applications en spintronique.

Résumé

Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés structurales électroniques et ferromagnétiques des matériaux GaP et Ga_{1-x}Ti_xP à la concentration $x = 0.25$ dans la structure blende de zinc. Le potentiel GGA-WC a été utilisé pour calculer les paramètres structuraux. Les propriétés électroniques ont été déterminées par le GGA-PBE, tandis que le potentiel TB-mBJ a été employé pour améliorer les gaps des deux matériaux et calculer les moments magnétiques du composé Ga_{0.75}Ti_{0.75}P.

Les paramètres structuraux et les valeurs des gaps du GaP sont en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux. Les structures électroniques montrent que le matériau Ga_{0.75}Ti_{0.25}P est métallique avec GGA-PBE et il devient demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 % avec TB-mBJ. Le caractère demi-métallique est confirmé par le nombre entier de 1 μ_B du moment magnétique total. Par conséquent, le matériau Ga_{0.75}Ti_{0.75}P est un candidat promoteur pour les applications en spintronique.

Mots clés : Structures électroniques, ferromagnétisme, Demi-métallique, GaP substitué au Ti

Abstract

We have used the first principle calculations of DFT and the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code to determine the electronic and ferromagnetic structural properties of the GaP and Ga_{1-x}Ti_xP at the concentration $x = 0.25$ in the zinc blende structure. The GGA-WC potential was used to calculate the structural parameters. The electronic properties were determined by the GGA-PBE, while the TB-mBJ potential was used to improve the gaps of the two materials and calculate the magnetic moments of the Ga_{0.75}Ti_{0.75}P compound.

The structural parameters and gap values of the GaP are in good agreement with the theoretical and experimental results. The electronic structures show that Ga_{0.75}Ti_{0.75}P material is metallic with GGA-PBE and it becomes half-metal ferromagnetic with a spin polarization of 100% with TB-mBJ. The half-metallic character is confirmed by the integral value of 1 μ_B of the total magnetic moment. Therefore, the Ga_{0.75}Ti_{0.75}P material is a promising candidate for spintronics applications.

Keywords: Electronic Structures, Ferromagnetism, Half-metallic, Ti- substituted GaP