

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Moulay Tahar de Saïda



# THÈSE

Présentée à la faculté des sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de  
**Doctorat**  
Option : Physique des Matériaux  
Par

**Laroussi Abdelhak**  
**THEME**

---

**Investigation des propriétés électroniques et magnétiques, et de la performance demi-métallique de InSb dopé aux (Ti, V, Cr et Mn)**

---

Soutenue publiquement le 22/06/2020 devant le jury composé de Messieurs :

| N° | Nom et prénom       | Grade | Etablissement                          | Qualité       |
|----|---------------------|-------|--|---------------|
| 1  | Elkeurti Mohammed   | Prof. | Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar | Président     |
| 2  | Berber Mohamed      | MCA   | Centre Universitaire - El-Bayadh       | Rapporteur    |
| 3  | Bendouma Doumi      | MCA   | Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar | Co-rapporteur |
| 4  | Kadda Amara         | MCA.  | Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar | Examineur     |
| 5  | Bensaid Djillali    | MCA   | Centre universitaire Ain Témouchent    | Examineur     |
| 6  | Bouzouira Nouredine | MCA   | Centre Universitaire -El-Bayadh        | Examineur     |

**Année Universitaire 2019-2020**

# REMERCIEMENTS



Je remercie en premier lieu ( **ALLAH**) le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire d'étude physico-chimique du département de physique de l'université de Saida, sous la direction de Monsieur **Berber Mohamed**, Directeur de Recherche. Je tiens à le remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils, sa disponibilité tout au long de cette thèse, sa richesse de ses discussions (scientifiques ou autres), ses connaissances, sa profusion de ses idées et son écoute ont été essentiels. Il m'a transmis sa passion de la recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie particulièrement mon Co-encadreur Monsieur **Bendouma Doumi** MCA à l'université de Saida pour, le soutien particulièrement efficace dans tous les moments. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement le Prof **Elkeurti Mohammed** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci aux Messieurs **Bouzouira Noureddine**, **Kadda Amara**, **Bensaid Djillali** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du laboratoire d'étude physico-chimique du département de physique de l'université de Saida. Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.

# *Dédicaces*



Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont soutenue durant toute ma formation.

Mes frères et mes soeurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.



# LISTE DES ABREVIATIONS

**BC** :Bandes de Conduction  
**BV** :Bandes de Valence  
**HEMT** :Transistor à Électron à Haute Mobilité (High Electron Mobility Transistor)  
**CMS** :Concentré Magnétique Semiconducteurs  
**DMS** :Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués  
**MBE** :L'épitaxie par jets moléculaires ( Molecular Beam Epitaxy)  
**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory)  
**SCF** : Auto-Cohérente « En Anglais : Self-Consistent Field »  
**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)  
**LSDA** : Approximation de la densité de spin locale  
**GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)  
**TB-mBJ** : La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (Tran-Blahamodified Becke-Johnson exchange potential approximation)  
**APW** : Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)  
**FP-LAPW** : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total  
 $\Psi(\vec{r})$  : est La fonction d'onde  
**ZB** : Zone de Brillouin (Brillouin zone)  
 $R_{mt}$  : Le rayon muffin-tin  
 $K_{max}$  : Le plus grand vecteur  
 $E_{xc}$  : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlationenergy)  
 $V_{xc}(\rho)$  : Le potentiel d'échange-corrélation  
 $\rho(r)$  : La densité électronique  
 $T_e$  : L'énergie cinétique du système d'électrons  
**B** : Module de compressibilité (Bulk modulus)  
 $B'$  : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité  
 $E_g$  : Bande interdite (Energy band gap)  
 $E_F$  : Energie de Fermi (Fermi energy)  
**RMN** :Résonance Magnétique Nucléaire (Nuclear Magnetic Resonance)  
**IRM** :Imagerie par Résonance Magnétique  
**GMR** :Magnétorésistance Géante  
 $G_{HMF}$  :Gap Demi-Métallique Ferromagnétique(Half-Metallic Ferromagnetic Gap)  
 $G_{HM}$  :Gap Demi-Métallique (Half-Metallic Gap)

# LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| Figure 1-1 : Évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.....  | 6  |
| Figure 1-2 : Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.....   | 8  |
| Figure 1-3 : a) Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs (norme américaine).....   | 8  |
| Figure 1-4 : Structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.....   | 9  |
| Figure 1-5 : Phénomène d'ionisation par choc ( $e_i^-$ : électron à l'état initial, $e_f^-$ : électron à l'état final, $e_s^-$ : électron secondaire créé, $e_s^+$ : trou créé).....  | 11 |
| Figure 1-6 : Diagrammes schématiques montrant les différent types d'hétérojonction.   | 12 |
| Figure 1-7 : Représentation des bandes de conduction et de valence d'un HEMT AlInAs/GaInAs adapté en maille sur InP comportant un plan de dopage.....   | 12 |
| figure 1-8 : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.....   | 13 |
| Figure 1-9 :Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à $180^\circ$ .  | 16 |
| Figure 1-10 :Double échange : cas de deux ions $Mn^{4+}$ et $Mn^{3+}$ séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion $Mn^{4+}$ saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion $Mn$ . Ceci n'est possible que si les deux ions de $Mn$ ont leurs spins parallèles.....       | 17 |
| Figure 1-11 :Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site $n_0$ . $\uparrow$ et $\downarrow$ représentent l'orientation des moments magnétiques..... | 18 |
| figure 1-12 :Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semiconducteur non magnétique et demi-métal.....   | 20 |
| Figure 2-1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT..   | 32 |
| Figure 3-1 : Potentiel « Muffin-Tin ».....  | 46 |
| Figure 3-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....   | 57 |
| Figure 3-3 : Calcul de $V_{PW}$ .....   | 60 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 3-4 :Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien. ....  | 62 |
| Figure 3-5 :Exemple de fenêtres avec un état semi-coeur. ....  | 64 |
| Figure 3-6 : Structure cristalline d'un semiconducteur de type zinc blende. ....   | 65 |
| Figure 3-7 : Présentation de trois cellules primitives (la plus petite unité pour la structure cfc) montrant les positions des atomes A et B, le plan (1-10) ainsi que la direction $\langle 111 \rangle$ . ....                         | 66 |
| Figure 3-8 : Schéma du code WIEN2K. ....   | 68 |
| Figure 4-1 : La variation d'énergie en fonction du volume. ....  | 73 |
| Figure 4-2 : Le paramètre réseau calculé $In_{1-x}Mn_xSb$ en fonction de la concentration (x). ....  | 74 |
| Figure 4-3 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $InSb$ : (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale). ....                    | 76 |
| Figure 4-4 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale). ....  | 76 |
| Figure 4-5 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale). ....  | 77 |
| Figure 4-6 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale). ....  | 77 |
| Figure 4-7 : Densités d'états totales d'InSb polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale). ....  | 78 |
| Figure 4-8 : Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale). ....  | 79 |
| Figure 4-9 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale). ....   | 79 |
| Figure 4-10 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale). ....  | 80 |
| Figure 4-11 :Structure cristalline de a) $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ , b) $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ , c) $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ d) $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ et e) $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ . ....  | 82 |
| Figure 4-12 :La variation de la constante de réseau a en fonction de la concentration (x) $In_{1-x}Cr_xSb$ . ....  | 84 |
| Figure 4-13 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) .... | 85 |
| Figure 4-14 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) ....    | 86 |
| Figure 4-15 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ : (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro  |    |

|  |    |
|--|----|
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 86 |
| Figure 4-16 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ :  |    |
| (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro  |    |
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 87 |
| Figure 4-17 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ :  |    |
| (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro  |    |
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 87 |
| Figure 4-18 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $CrSb$ :  |    |
| (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro  |    |
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 88 |
| Figure 4-19 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .        | 89 |
| Figure 4-20 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .          | 89 |
| Figure 4-21 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .          | 90 |
| Figure 4-22 :Spin-polarized a) total b) partial densities of states of $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ . The Fermi level is set to zero (vertical dotted red line) . . . . .                        | 90 |
| Figure 4-23 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .        | 91 |
| Figure 4-24 :Densités d'états a) totale b) partielle de $CrSb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .                          | 91 |
| Figure 4-25 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ :(a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro |    |
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 96 |
| Figure 4-26 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ :   |    |
| (a) spin majoritaire (up) et(b) spin minoritaire(dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro  |    |
| (ligne rouge pointillée horizontale) . . . . .   | 97 |
| Figure 4-27 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .          | 97 |
| Figure 4-28 :Densités d'états a) totale b) partielle de $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ polarisées en spin.Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) . . . . .           | 98 |

# LISTE DES TABLEAUX

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1-1 : Les principaux éléments des rangées III, IV et V, qui constituent les semi-conducteurs .....  | 5  |
| Tableau 1-2 : propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K.....  | 6  |
| Tableau 2-1 :Résumé des différents paramétrages de c (voir eq. (2.49)) .....  | 40 |
| Tableau 4-1 : Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés $InSb, In_{0.75}Mn_{0.25}Sb, In_{0.50}Mn_{0.50}Sb, In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ .....  | 74 |
| Tableau 4-2 :Gapferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) calculé pour la structure de bande de spin minoritaire pour $In_{1-x}Mn_xSb$ de composition $x = 0.25, 0.5$ et $0.75$ et pour la bande interdite directe $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ pour $InSb$ .                        | 78 |
| Tableau 4-3 : Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr $\mu_B$ ) pour $In_{1-x}Mn_xSb$ pour $x = 0.25, 0.5$ and $0.75$ .....  | 81 |
| Tableau 4-4 :Paramètre de réseau (a), module de compressibilité (B) et sa dérivé (B') pour $InSb$ et $In_{1-x}Cr_xSb$ à des concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$ et $1$ .  | 83 |
| Tableau 4-5 :Gap ferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) de $In_{1-x}Cr_xSb$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$ .....   | 92 |
| Tableau 4-6 :Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr $\mu_B$ ) pour $In_{1-x}Cr_xSb$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$ et $1$ .....   | 93 |
| Tableau 4-7 :Les calculs de splitting de spin des bandes de valence et de conduction $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et les constantes $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ pour $In_{1-x}Cr_xSb$ pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$ et $1$ ..... | 93 |
| Tableau 4-8 :Paramètre de réseau (a), module de compressibilité (B) et sa dérivé (B') pour $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ et $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .....  | 95 |
| Tableau 4-9 :Gap ferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) de $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ et $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .....   | 96 |
| Tableau 4-10 :Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr $\mu_B$ ) pour $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ et $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .....   | 96 |

# Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé l'approche des calculs du premier principe basée sur la théorie de la densité fonctionnelle polarisée en spin et prédit le comportement semi-métallique des alliages  $In_{1-x}M_xSb$  ( $M = Mn, Cr, Ti, V$ ) pour différentes compositions  $x$ . Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces cristaux cubiques ternaires ont été étudiées. L'énergie de corrélation d'échange électronique a été caractérisée par l'approximation de gradient généralisée avec la fonction de WC améliorée par l'approximation de potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha. L'énergie de formation calculée indique que les composés  $In_{1-x}M_xSb$  sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés. Nos paramètres structuraux calculés sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Les alliages ternaires  $In_{1-x}M_xSb$  sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin au niveau de Fermi de 100%. Ces matériaux ternaires sont des ferromagnétiques demi-métalliques et peuvent donc être des candidats potentiels pour les applications de la spintronique.

**Mots clés :** GGA-WC, FP-LAPW, TB-mBJ, half metallic ferromagnetic.

## Abstract

In this work, we have used the computational approach of the first principle based on spin-polarized functional density theory and predicted the semi-metallic behavior of  $In_{1-x}M_xSb$  alloys ( $M = Mn, Cr, Ti, V$ ) for different compositions  $x$ . The structural, electronic and magnetic properties of these ternary cubic crystals have been studied. The electron exchange correlation energy was characterized by the generalized gradient approximation with WC function enhanced by the Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation. The calculated formation energy indicates that  $In_{1-x}M_xSb$  compounds are thermodynamically stable and can be synthesized. Our calculated structural parameters are in good agreement with the theoretical and experimental data available. *The  $In_{1-x}M_xSb$*  ternary alloys are half-metallic ferromagnets with a 100% Fermi spin polarization. These ternary materials are half-metallic ferromagnets and can therefore be potential candidates for spintronics applications.

**Key words :** GGA-WC, FP-LAPW, TB-mBJ, half metallic ferromagnetic.

**المخلص:** في هذا العمل، استخدمنا النهج الحسابي للمبدأ الأول القائم على نظرية الكثافة الوظيفية المستقطبة تدورًا وتوقعنا السلوك شبه المعدني لسبائك  $In_{1-x}M_xSb$  ( $M = Mn, Cr, Ti, V$ ) من أجل التراكيب المختلفة. تمت دراسة الخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لهذه البلورات المكعبة الثلاثية. تميزت طاقة ارتباط التبادل الإلكتروني بتقريب التدرج المعمم مع وظيفة WC المعززة بتقريب إمكانات تبادل Tran-Blaha المعدلة من قبل Tran-Blaha. تشير طاقة التكوين المحسوبة إلى أن مركبات  $In_{1-x}M_xSb$  مستقرة بالديناميكا الحرارية ويمكن تصنيعها. المعلومات الهيكلية المحسوبة لدينا في اتفاق جيد مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة. السبائك الثلاثية  $In_{1-x}M_xSb$  هي مغناطيسات حديدية شبه معدنية مع استقطاب دوران فيرمي 100%. هذه المواد الثلاثية عبارة عن مغنطيسيات معدنية نصف معدنية، وبالتالي يمكن أن تكون مرشحة محتملة لتطبيقات الإلكترونيات الدورانية.

كلمات مفتاحية: GGA-WC, FP-LAPW, TB-mBJ, half metallic ferromagnetic

# Introduction générale

Une véritable révolution est en marche : depuis plusieurs années, le secteur de l'électronique connaît une forte mutation au gré de l'apparition de nouveaux champs d'application jusqu'alors inaccessibles. Issus de recherches intensives, de l'émergence de nouvelles technologies et de la mise au point de nouveaux matériaux et méthodes de fabrication, des dispositifs d'éclairage et d'affichage innovants sont peu à peu mis sur le marché. Ainsi, panneaux d'affichage animés, larges écrans fins et flexibles dotés de contrastes élevés, fenêtres transformées en surfaces d'éclairage é la tombée du jour, etc. feront sans doute bientôt partie de notre quotidien.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et ou chimiques spécifiques est un enjeux majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit le domaines d'applications considérés ( micro-électronique, énergie ,matériaux...)[1].un état de la matière correspond à un certain degré de cohérence de la matière (densité, structure cristalline). Les trois états les plus classiques de la matière sont : l'état gazeux ,l'état liquide , l'état solide. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques....etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Les trois type de matériaux contiennent une bande base en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite « band gap ».

La croissance et l'étude d'hétérostructures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un axe de recherche plus exploratoire qui amènera probablement une nouvelle génération de composants électroniques. Associer matériaux magnétiques et semi-conducteurs doit permettre d'intégrer dans un même dispositif les fonctions mémoires, détection et traitement du signal. Cependant, la réalisation de tels dispositifs rencontre de sérieux problèmes qui sont celui de l'injection de spin polarisé dans un semi-conducteur à partir d'un métal en raison de la différence de

conductivité entre les deux matériaux et de la compatibilité technologique.

L'injection de spin polarisé à partir de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), dans lesquels une partie de la matrice semi-conductrice est remplacée par des ions magnétiques pourrait être une solution pour contourner ce problème.

Les DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique, mais doivent surmonter un inconvénient majeur qui est celui d'être ferromagnétiques et fonctionner à température ambiante.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physique particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique. Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V (InSb , GaAs, InP et alliage associés) à gap direct.

Le but de ce travail consiste à faire des investigations sur les propriétés électronique et demi-métallique ferromagnétique du semiconducteur L'antimoniure d'indium (InSb) dopé par les éléments 3d (Ti, V, Cr, Mn,...) dans la structure zinc blende B3. Cependant, cette étude permet de faire une prédiction sur le comportement demi-métallique ferromagnétique de ce composé et la possibilité de l'utiliser dans le domaine d'électronique de spin. Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), duquel l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) . Les résultats obtenus sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Notre travail comporte quatre chapitres.

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques . L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitaire", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui à été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn , dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle  $F[\rho]$  de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître  $F[\rho]$ , ou du moins une bonne approximation

---

de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues.

Le troisième chapitre constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW).

Nous traiterons enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, les résultats obtenus suite à la simulation des caractéristiques de notre structure matériau *InSb* dopé par les atomes *TM* ( $TM = Ti, V, Cr, Mn, \dots$ ) pour des supercells de 8 atomes  $In_4Sb_4$  pour un dopage de 25% ( $In_3TM_1Sb_4$ ), 50% ( $In_2TM_2Sb_4$ ) et 75 % ( $In_1TM_3Sb_4$ ) où nous évaluons l'importance des différents paramètres technologiques en utilisant le code WIEN2k complétés par des résultats des calculs des propriétés structurales et électroniques et ferromagnétiques par l'approximation GGA-WC. Puis calculer les propriétés électroniques par l'approximation TB-mBJ pour améliorer les gaps. Et calculer les propriétés magnétiques. Notre travail est bien entendu finaliser par une conclusion générale et des perspectives.

# Chapitre 1

## generalités sur les semi-conducteurs III-V

### 1.1 Présentation des composés III-V

Apparus dans les années 1950, les semi-conducteurs III-V sont constitués d'éléments des colonnes III et V. Les énergies de leurs bandes interdites sont inférieures à  $100k_B T$ . Ils ont prouvé leur importance dans tous les domaines de l'électronique et l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. L'intérêt pratique de ces matériaux est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne ; ainsi, on peut obtenir une grande variété de compositions permettant de faire varier leurs propriétés électriques et optiques. Les principaux éléments III, IV et V qui forment les semi-conducteurs, sont donnés au tableau 1.1[2].

Dans une même colonne ; quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les composés contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'électronique rapide.

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN), et leurs alliages ternaires et quaternaires possèdent des propriétés très intéressantes pour des applications en hyperfréquence.

| III                | IV                 | V                  |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| $^{10.81}_{5}B$    | $^{12.01}_{6}C$    | $^{14.01}_{7}N$    |
| $^{26.98}_{13}Al$  | $^{28.09}_{14}Si$  | $^{30.97}_{15}P$   |
| $^{69.74}_{31}Ga$  | $^{72.59}_{32}Ge$  | $^{74.92}_{33}As$  |
| $^{114.82}_{49}In$ | $^{118.69}_{50}Sn$ | $^{121.75}_{51}Sb$ |

Tableau 1-1 : Les principaux éléments des rangées III, IV et V, qui constituent les semi-conducteurs.

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Des matériaux, comme les composés contenant du bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique rapide. Le tableau 1-2 résume cette situation en donnant l'énergie  $E_g$  de bande interdite, la masse effective  $m^*/m_0$  (où  $m^*$  et  $m_0$  sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide) des électrons du bas de la bande de conduction, la mobilité électronique à champ faible  $\mu$  et le paramètre cristallin  $a$ .

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. On sait, par exemple, obtenir des alliages du type  $Ga_XAl_{1-X}As$  ou du type  $Ga_XIn_{1-X}As$  [3].



compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

Nous allons maintenant résumer quelques propriétés importantes de ces matériaux, comme la structure cristalline, la structure de bande ou les hétérojonctions formées à l'interface de deux matériaux différents. L'étude détaillée de ces matériaux a fait l'objet de plusieurs thèses et ouvrages auxquels on pourra se référer.

### 1.1.1 Les composés ternaires, quaternaires et quinaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

Ternaires 2+1 : S'il y a substitution de 2 atomes sur la colonne III et un atome de la colonne V soit :  $A_x^{III} B_{1-x}^{III} C^V$

Ternaires 1+2 : S'il y a substitution d'un atome de la colonne III et deux atomes de la colonne V :  $A^{III} B_x^V C_{1-x}^V$

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution d'un atome de la colonne III et trois atomes de la colonne V (quaternaire triangulaire).  $A^{III} B_x^V C_y^V D_{1-x-y}^V$

Quaternaires 3+1 : S'il y a substitution de trois atomes de la colonne III et un atome de la colonne V (quaternaire triangulaire).  $A_x^{III} B_y^{III} C_{1-x-y}^{III} D^V$

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacune des colonnes III et V (quaternaire quadratique) soit :  $A_x^{III} B_{1-x}^{III} C_y^V D_{1-y}^V$

Quinaires 2+3 : S'il y a substitution de deux atomes sur la colonne III et trois atomes de la colonne V.

Soit :  $A_x^{III} B_{1-x}^{III} C_y^V D_z^V E_{1-y-z}^V$

Quinaires 3+2 : S'il y a substitution de trois atomes sur la colonne III et deux atomes de la colonne V.

Soit :  $A_x^{III} B_y^{III} C_{1-x-y}^{III} D_z^V E_{1-z}^V$

## 1.2 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure 1-2. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau.

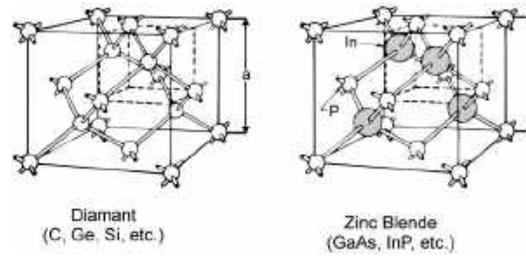


Figure 1-2 : mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $P^+$  et  $In^-$ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraédre régulier.

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaédre tronqué par les six faces d'un cube [6], comme cela est illustré sur la figure 1-3-a. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 (D)
- les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 (L)
- les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 (S)

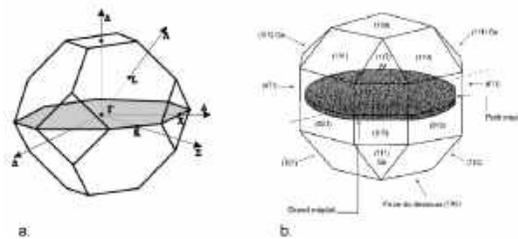


Figure 1-3 : a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs (norme américaine).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- points X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$
- points L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$

· points K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure Zinc Blende, du fait de leur décalage  $a/4$  [111], ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques. Ainsi, comme l'illustre la figure 1-3-b, les substrats sont repérés par des méplats (un petit et un grand) qui permettent le repérage des directions cristallographiques.

### 1.3 Structure des bandes d'énergie

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$  [7]. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin, la structure des bandes dans les composés III-V, qui nous intéressent, présente l'allure typique de la figure 1-4 représentant la structure de bandes du phosphore d'indium.

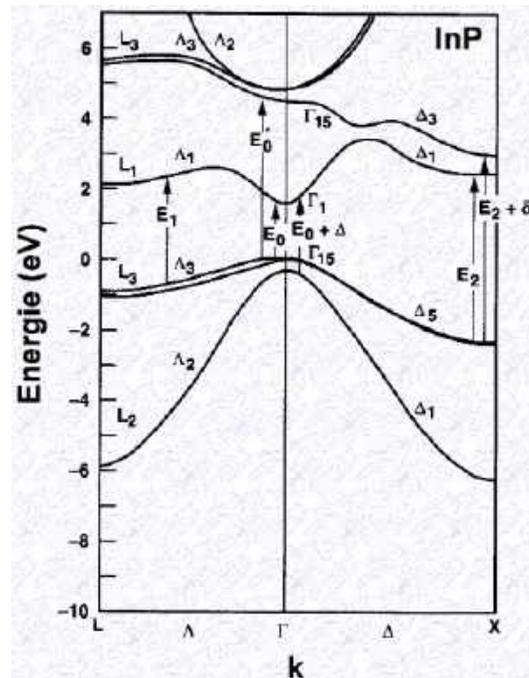


Figure 1-4 : structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV). Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale  $\Gamma_1$  de la bande de conduction et l'énergie maximale  $\Gamma_{15}$  de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum  $\Gamma$ . La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi, dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs, etc., la masse effective des électrons en  $\Gamma$  est très faible et, par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée L dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et vallée X dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X. Ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et, par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. La structure de bandes permet de mieux comprendre certains mécanismes que nous allons maintenant décrire.

### 1.3.1 La saturation de vitesse

Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima de ces vallées satellites et le minimum  $\Gamma$  sont séparés par une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt. Ils sont donc accessibles à des électrons ayant gagné de l'énergie par un quelconque mécanisme.

Considérons par exemple un ensemble d'électrons dont l'énergie  $E$  se situe au voisinage du minimum  $\Gamma$ . Leur masse effective est faible et leur mobilité élevée. S'ils gagnent de l'énergie en s'échauffant dans un champ électrique intense, ils vont monter dans la vallée  $\Gamma$  et pouvoir être portés à un niveau énergétique égal ou supérieur au minimum de L ou X. Une collision avec un phonon leur communiquant le complément d'impulsion nécessaire peut alors les "transférer" dans l'une des vallées satellites. Les électrons transférés voient leur énergie cinétique diminuer de l'énergie de transfert  $\Delta E$  et ont une masse effective très accrue. Ils sont alors brusquement ralentis. Cette situation est à l'origine de la saturation de vitesse de transport  $v$  des électrons, observée dans les matériaux III-V, lorsque le champ électrique  $E$  augmente (courbe  $v(E)$  présentant une décroissance en champs forts) [8].

### 1.3.2 Le phénomène d'ionisation par impact

L'ionisation par impact ou par choc apparait dans un matériau pour des champs électriques intenses. En effet, un électron qui dérive dans un solide sous l'effet d'un champ électrique, gagne de l'énergie sous forme cinétique et la transmet progressivement au cristal par le biais des nombreux chocs qu'il effectue avec les phonons du réseau. Ce processus assure la dissipation thermique de l'énergie potentielle perdue par les électrons. Cependant, si le champ électrique est suffisamment intense, certains électrons peuvent, au cours d'un vol libre, acquérir une énergie telle que leur impact sur un atome du réseau cristallin, aboutit à la rupture d'une liaison et à la création d'une paire électron-trou. Ce processus, illustré sur la figure 1-5, peut devenir cumulatif et conduire au phénomène d'avalanche. Cet effet étant d'autant plus important que le gap du matériau est petit (l'énergie de seuil de l'ionisation par choc est approximativement de  $3/2 E_g$ ) [6], il est au coeur de notre étude visant à optimiser la structure des transistors HEMT sur substrat InP.

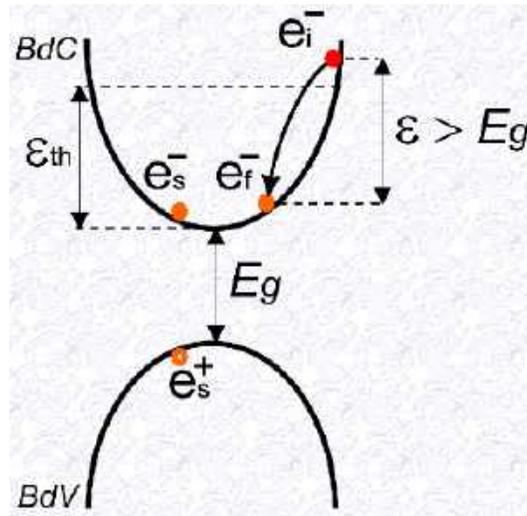


Figure 1-5 : phénomène d'ionisation par choc ( $e_i^-$  : électron à l'état initial,  $e_f^-$  : électron à l'état final,  $e_s^-$  : électron secondaire créé,  $e_s^+$  : trou créé).

## 1.4 Les hétérostructures de matériaux

Les transistors HEMT sont des composants dont le fonctionnement repose sur l'existence d'hétérojonctions semi-conducteur/semi-conducteur. En effet, le changement abrupt de structure de bandes à l'hétéro-interface entre deux semi-conducteurs conduit à l'apparition de discontinuités (offsets) à la jonction des bandes de conduction ou de valence, c'est-à-dire à des sauts de potentiel. Cela est illustré par le diagramme de bandes d'une hétérojonction dont l'établissement nécessite la connaissance de l'affinité électronique des deux semi-conducteurs. L'application des règles d'Anderson



## 1.5 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substituée par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

### 1.5.1 Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

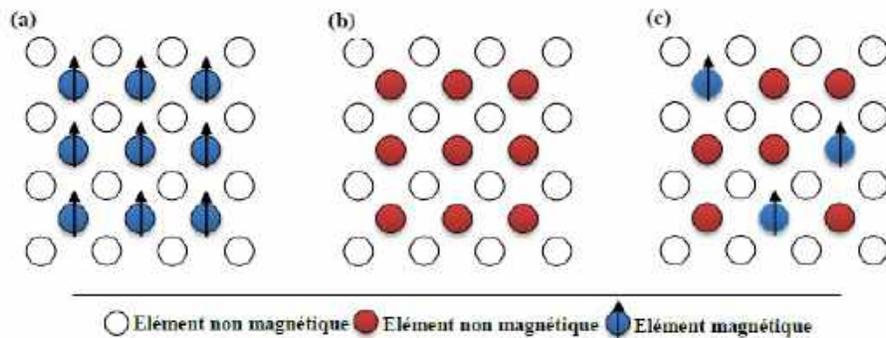


Figure 1-8 : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

#### 1.5.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. 1.8.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures ( $CdCr_2Se_4$  [11 – 12],  $FeCr_2S_4$  [13],  $EuO$  [14]) et certaines manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes

de la microélectronique (*Si, GaAs*) limitée.

### 1.5.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (fig. 1.8.c) :

- le type III-V où l'on trouve entre autre le *GaMnAs* et l'*InMnAs*.
- le type IV à base de *Si* ou de *Ge* dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI comme le *Pb<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te*.
- le type II-VI comme le *ZnTMO* et le *CdTMTe* (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que le *TiO<sub>2</sub>*, *SnO<sub>2</sub>* et *HfO<sub>2</sub>*.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au *Mn*.

Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d'*In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As* ferromagnétique [15], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [16]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au *Mn* et notamment le composé *Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As* qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [17]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du *GaMnAs* élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [18].

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

### 1.5.1.3 Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

## 1.6 Les interactions magnétiques

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques qui se manifestent dans les DMS sont essentiellement le super-échange, le double échange de Zener et l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Ces interactions d'échange ont un caractère indirect où l'échange pouvant mener à une interaction ferromagnétique se fait en absence d'un recouvrement direct des orbitales les plus proches voisines (l'échange direct).

### 1.6.1 Super-échange

L'antiferromagnétisme par l'interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de La  $MnO_3$  [19]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion). Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p. Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

Goodenough et al. [20] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. La figure 1.9, donne les différentes configurations cation-anioncation à  $180^\circ$ . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale eg à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Le cas où les deux orbitales eg sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle identique pour les deux cations de se trouver sur l'orbitale vide eg. Ainsi, nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3, un des cations a une orbitale eg à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Le champ cristallin dans ces trois cas est de symétrie octaédrique tandis que les ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le ZnO dopé au Co voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique. Ceci mène à une position en énergie des orbitales eg et t<sub>2g</sub> inversée par rapport à ce premier cas, mais le même raisonnement sur l'ordre magnétique peut être toujours appliqué. Puisque la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

| Cas | Configuration Orbitale | Couplage par Super-échange          |
|-----|------------------------|-------------------------------------|
| 1   |                        | Couplage antiferromagnétique fort   |
| 2   |                        | Couplage antiferromagnétique faible |
| 3   |                        | Couplage ferromagnétique faible     |

| Cation | Description   |
|--------|---|
|        | Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion. |
|        | Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion.           |

| Anion | Description        |
|-------|--------------------|
|       | Orbitale $p\sigma$ |

Figure 1-9 :Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à  $180^\circ$  [20].

### 1.6.2 Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [21 – 22] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (pérovskites de formule générale  $A_x^{III}B_{1-x}^{II}MnO_{3-}$ ) comme  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-}$  [19]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons (fig. 1.10). Cette interaction se distingue du super-échange par la présence des porteurs de charges libres. Ainsi, il est nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion Mn vers l'autre.

La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées :

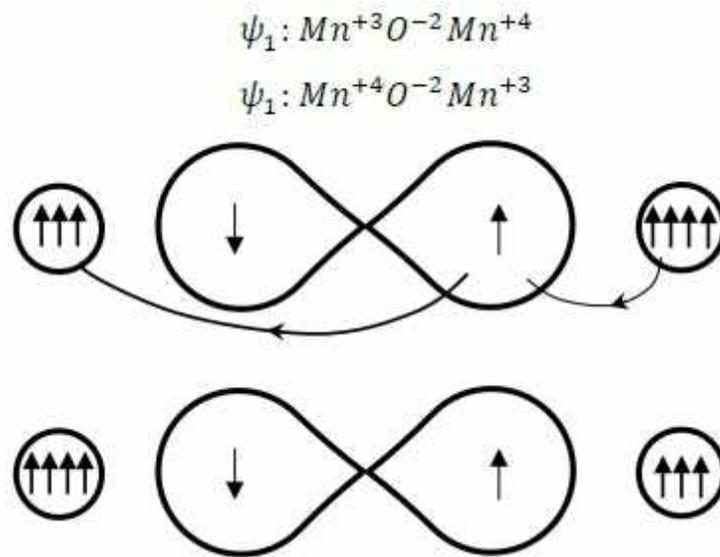


Figure 1-10 :Double échange : cas de deux ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion  $Mn^{4+}$  saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

### 1.6.3 Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)

L'interaction RKKY, réalisée par l'intermédiaire des électrons de la bande de conduction, est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales d de la couche interne.

Un spin d'électron d interagit avec un électron de conduction, ce dernier interagit avec un autre spin d'électron d créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique et sa polarisation décroît avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique de manière oscillante. Ainsi, le signe du couplage J dépend de la densité électronique dans le gaz d'électrons libres et de la distance entre deux ions magnétiques, il est alternativement

ferromagnétique et antiferromagnétique (fig. 1.11). Ce type d'interaction nécessite la présence de porteurs de charges libres (électrons itinérants ou trou).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique. Selon l'épaisseur de la couche non-magnétique on a un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches [23].

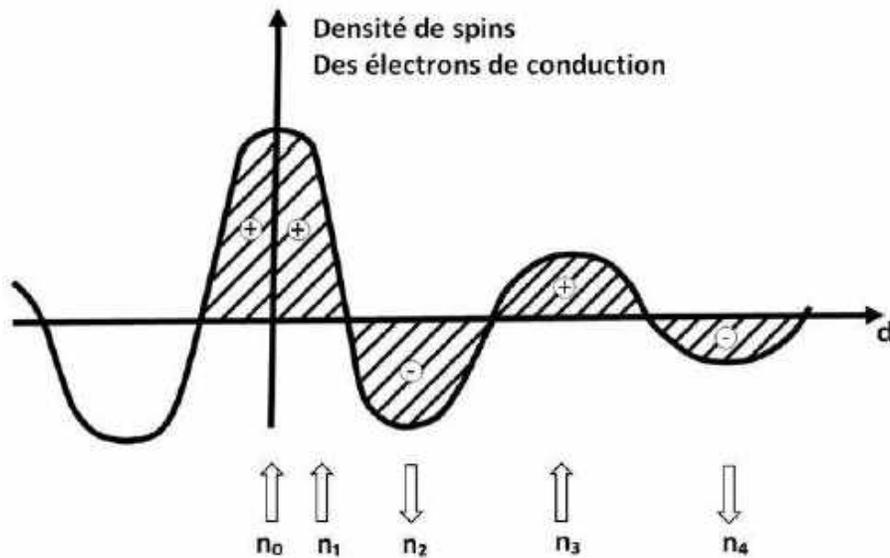


Figure 1-11 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY.

(+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques.

La théorie RKKY appliquée aux DMS, permet de calculer les interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés, véhiculé par les électrons et trous provenant des impuretés [24].

## 1.7 Demi-métaux ferromagnétiques

Les métaux ferromagnétiques sont des matériaux qui ont une population d'électrons de type spin up différente de celle des électrons de type spin down, et ceci en l'absence d'un champ magnétique externe appliqué. Un métal ferromagnétique présente un moment magnétique spontané. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes d'un métal ferromagnétique, le courant qui en découle est dominé par les électrons de spin majoritaire; c'est ce qu'on appelle un courant polarisé en spin. On ne peut pas parler du ferromagnétisme sans faire référence à la température

de Curie (TC), qui est, par définition, la température à partir de laquelle le métal perd son aimantation spontanée ; autrement dit, c'est la température de transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique. Parmi les métaux de transition, Fe, Co et Ni sont des métaux ferromagnétiques, leurs températures de Curie sont supérieures à 600 K ; il y a aussi les métaux des terres rares tels que Gd, Dy et Tb, qui sont ferromagnétiques, mais leurs températures de Curie sont égales ou inférieures à la température ambiante ; il existe également un nombre important d'alliages et de composés métalliques qui sont ferromagnétiques. Ces matériaux sont des métaux ferromagnétiques habituels, puisqu'ils apparaissent sous forme de nouveaux matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. Ces derniers ont été prédits en 1983 par de Groot et al [25], lors d'une étude théorique de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb ; ce matériau a présenté, au niveau de Fermi, une densité d'états électronique nulle pour les spins minoritaires et non nulle pour les spins majoritaires, c'est-à-dire qu'il est conducteur pour une direction de spin (up) et semiconducteur ou isolant pour l'autre (down), ce qui permet d'obtenir une polarisation en spin de 100%, selon la relation (1. 1).

$$P = \frac{N_{E_F}^{\uparrow} + N_{E_F}^{\downarrow}}{N_{E_F}^{\uparrow} - N_{E_F}^{\downarrow}} \quad (1.1)$$

Où :

$N_{E_F}^{\uparrow}$  et  $N_{E_F}^{\downarrow}$  sont les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi  $E_F$  des électrons de spin up et de spin down respectivement.

Encouragé par ce bon résultat, le groupe de de Groot a étudié expérimentalement en 1984 les ternaires polycristallins NiMnSb et PtMnSb et les résultats rencontrés étaient compatibles avec les résultats prédits. La demi-métallicité est une propriété très importante puisque les demi-métaux présentent une haute polarisation en spin, et par conséquent un moment magnétique entier.

Dès l'apparition de l'article de de Groot et al [25], la recherche intensive sur les matériaux présentant cette intéressante propriété a commencé ; des calculs théoriques et des mesures expérimentales ont été réalisés suite à cette découverte et ceci dans plusieurs types de matériaux : Oxydes  $CrO_2$  rutil [26], spinelle  $Fe_3O_4$  [27], pérovskites (La, Sr)  $MnO_3$  [28], composés de structure Zinc blende CrAs [29] et MnAs [30], alliages Heusler NiMnSb [25] et aussi les DMS et les DMO.

Malgré que les deux matériaux  $CrO_2$  et  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  ont montré une polarisation en spin presque égale à 100 % à faible température [26][28], il en demeure toujours que leur demimétallicité à température ambiante n'a pas été mise en évidence jusqu'à ce jour [31].

Dans la figure 1.12, nous présentons une illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semiconducteurs non magnétique et demimétal.

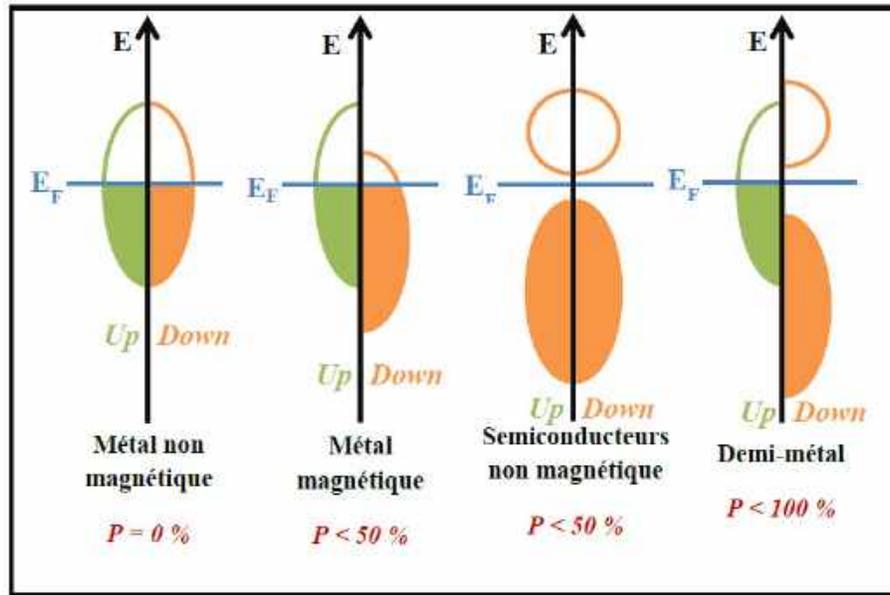


Figure 1-12 : Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semiconducteur non magnétique et demi-métal. .

Selon la littérature [32] [33], le gap demi-métal, noté  $G_{HM}$  ou  $E_{HM}$ , est la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire vis-à-vis du niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaires et de spin minoritaires.

### CONCLUSION

Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies, et les hétérostructures.

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs études et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont sous le feu des projecteurs de la communauté scientifique depuis le début des années 90. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin. En effet, Le couplage semiconducteur et ferromagnétique nous laisse envisager un fort potentiel en spintronique et les applications seraient assez variées. Elles s'orientent vers les transistors de spin à effet de champ, la logique et des mémoire ultra denses non volatiles et des émetteurs de lumière à spin polarisée.

# Bibliographie

- [1] K. Zeghdar « Simulation des caractéristiques courant tension d'une diode Schottky en phosphore d'indium InP », Thèse de Magister , Université de Biskra (2014).
- [2] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/3029>.
- [3] P. Chevalier « Propriétés des matériaux III-V », chp.B, Université de Lille (1999).
- [4] I. Vurgaftman, L.R. Ram-Mhan and J.R. Meyer, Journal Of Applied Physics, vol. 89, n<sup>o</sup>11 (June 2001).
- [5] N. Grandjean « Composants optiques à base de GaN », CNRS-CRHEA, Sophia Antipolis, 2002.
- [6] D.A. Neamen, « Semiconductor Physics and Devices - Basic Principles », published by McGraw-Hill, ISBN 0-07-232107-5, New York, 2003.
- [7] Thèse de Damien Bordel : Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semi-conducteurs
- [8] [dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5139/1/ghafir20sofiane202013](http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5139/1/ghafir20sofiane202013).
- [9] [thesis.univ-biskra.dz/2722/3/Chapitre 2001](http://thesis.univ-biskra.dz/2722/3/Chapitre%202001)
- [10] [ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/08444c59-e390-45e1-96a1-9277764fa032](http://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/08444c59-e390-45e1-96a1-9277764fa032)
- [11] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, « Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor  $CdCr_2Se_4$  on GaAs (001) and GaP (001) », Appl. Phys. Lett. 81 (2002), 1471-1473.
- [12] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, « Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic  $CdCr_2Se_4$  on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs », Acta Materialia 55 (2007), 4625-4634.
- [13] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, « Structural and magnetic properties of  $FeCr_2S_4$  spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis », J Mater Sci 43 (2008), 660-664
- [14] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, « Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO » Phys. Rev. Lett. 88 (2002), 047201-047204.
- [15] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, « Diluted magnetic III-V semiconductors », Phys. Rev. Lett. 63 (1989),

1849-1852.

- [16] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, « Magneto-transport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors », Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 2664- 2667.
- [17] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, « (Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs », Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 363-365.
- [18] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, « Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors », Phys. Rev. B 72 (2005), 165204-165216.
- [19] G. Jonker et J. Van Santen, « Ferromagnetic compounds with manganese and perovskites structure », Physica 16 3 (1950), 337-349.
- [20] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, « Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$  », Phys.Rev. 124 (1961), 373-384.
- [21] C. Zener, « Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure », Phys. Rev. 82 (1951), 403-405.
- [22] C. Zener, « Interaction between the d shells in the transition metals », Phys. Rev. 81 (1951), 440-444.
- [23] P. Bruno, C. Chappert, « Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer », Phys. Rev. Lett. 67 (1991), 2592-2592.
- [24] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer , « Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors ». J. Appl. Phys. 99 (2006), 08D504.1-08D504.3.
- [25] - De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials : half-metallic ferromagnets. Physical Review Letters, 50(25), 2024.
- [26] - Schwarz, K. (1986).  $CrO_2$  predicted as a half-metallic ferromagnet. Journal of Physics F : Metal Physics, 16(9), L211.
- [27] - Yanase, A., & Siratori, K. (1984). Band structure in the high temperature phase of  $Fe_3O_4$ . Journal of the Physical Society of Japan, 53(1), 312-317.
- [28] - Okimoto, Y., Katsufuji, T., Ishikawa, T., Urushibara, A., Arima, T., & Tokura, Y. (1995). Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet :  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Physical Review Letters, 75(1), 109.
- [29] - Akinaga, H., Manago, T., & Shirai, M. (2000). Material design of half-metallic zincblende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics, 39(11B), L1118.
- [30] - Engel-Herbert, R., Mohanty, J., Ney, A., Hesjedal, T., Däweritz, L., & Ploog, K. H. (2004). Understanding the submicron domain structure of MnAs thin

films on GaAs (001) : Magnetic force microscopy measurements and simulations. Applied physics letters, 84(7), 1132-1134.

[31] - Hirohata, A., & Takanashi, K. (2014). Future perspectives for spintronic devices. Journal of Physics D : Applied Physics, 47(19), 193001.

[32] - Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., & Zhu, L. (2005). Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP : a first-principles pseudopotential study. Solid state communications, 133(5), 301-304.

[33] - Gao, G. Y., Yao, K. L., SaSioglu, E., Sandratskii, L. M., Liu, Z. L., & Jiang, J. L. (2007). Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. Physical Review B, 75(17), 174442.

# Chapitre 2

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

### 2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du xxie siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. L'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs *ab-initio* ou calculs des premiers principes. Ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés. La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrodinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues[1]

## 2.2 Équation de Schrödinger

### 2.2.1 Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrodinger :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non

relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e$$

$$H_{total} = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (2.2)$$

$T_n$ , est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (2.2) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

où l'on définit les termes comme suit :

$$T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$$

$$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$V_{ne} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{nn} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

### 2.2.2 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 [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$ , et  $V_{nn}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### 2.2.3 Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (2.4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree- Fock » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.5)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrodinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ ) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.6)$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (2.6)  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (2.7)$$

avec, pour densité électronique au point  $r'$

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(r')|^2 \quad (2.8)$$

Il existe  $N$  équations de la forme (2.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$  Le calcul est donc sans solution

en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrodinger

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [5 – 6], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6, 7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples .
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker KR) [9 – 10] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [11] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul

### 2.2.4 Approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu du temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [12, 13] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (2.9)$$

Où  $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$  représente la densité d'énergie correspondante à la portion  $\alpha$  pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin que d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume  $\Delta V = 1l^3$  on a un certain nombre fixe des électrons  $\Delta N$  et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température  $0K$  [14].

Pour chaque élément volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi  $P_f$  [15] :

$$\frac{4}{3}\pi P_f^3(r) \quad (2.10)$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3l^3}\pi P_f^3 \quad (2.11)$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \quad (2.12)$$

Avec  $\varepsilon_F$  est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho \varepsilon_F \quad (2.13)$$

Çà veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme ce suit :

$$\varepsilon[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{5/3} \rho^{5/3} \quad (2.14)$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_K \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (2.15)$$

Avec  $C_K = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871$  u. a, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [16] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons.

Toutes ces approximation auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons présenter maintenant.

## 2.3 la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [17, 18].

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité

unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}$  peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho(r)) \quad (2.16)$$

$\rho(r)$  est la densité électronique,  $F(\rho(r))$  est une fonction universelle de  $\rho$  qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre  $V_{ext}(r)$  et  $\rho(r)$ .  $F(\rho(r))$  est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer  $F(\rho(r))$

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.17)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de  $T$  et  $V_{ee}$  pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2.18)$$

$T_s$  : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2.19)$$

$f_i$  : Nombre d'occupations des orbitales, d'où  $\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (2.20)$$

$E_H$  : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (2.21)$$

Finalement,  $F[\rho(r)]$  se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.22)$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)]\} + (T[\rho(r)] + T_s[\rho(r)]) \quad (2.23)$$

$E_{xc}$  : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (2.24)$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.25)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.26)$$

$\phi_i$  : sont les états à une seule particule.

$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$  Représente le potentiel de Hartree.

$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$  Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant). Finalement, sur la figure (2.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT[19].

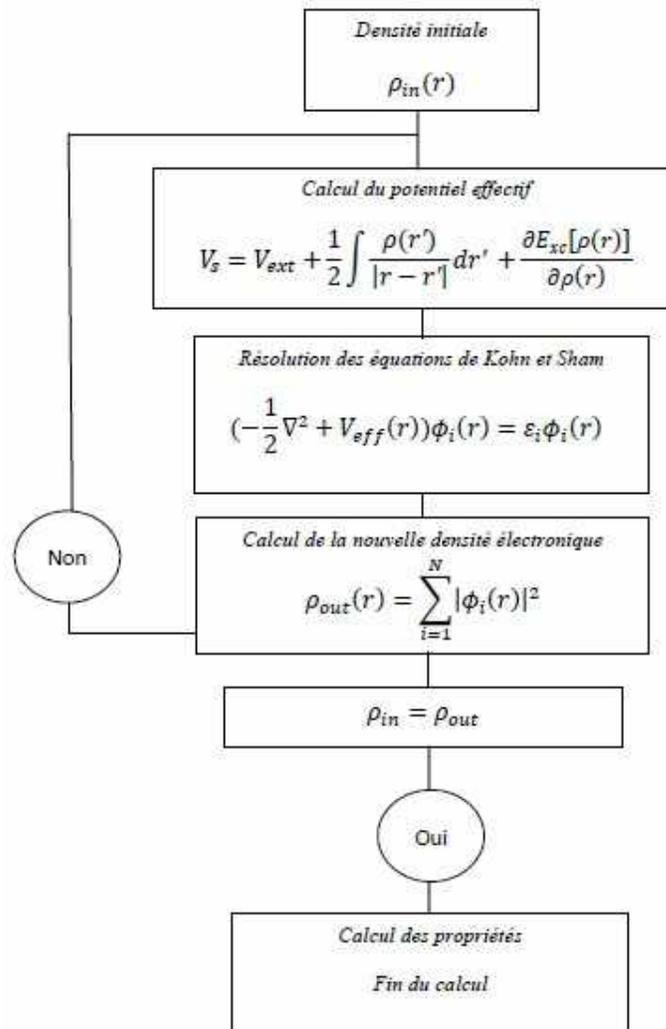


Figure 2-1 :Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

### 2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [20] suivants :

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

Où  $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ ; elle contient les

contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.29)$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### 2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [21] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à  $N$  corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend

les effets de l'échange et de la corrélation et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}), i = 1, 2, \dots, N \quad (2.32)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.33)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (2.32), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### 2.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La pierre angulaire de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

#### 2.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). Cette approximation fait l'hypothèse de la densité électronique fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons interagit. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début

des années 80 [22] et l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.34)$$

Dans le cas des spins polarisés l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] dr \quad (2.35)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$  est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de la densité  $\rho(r)$ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité de charge  $\rho(r) = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$ . Le terme d'échange-corrélation d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques Monte-Carlo par Ceperley et autres [22]. Cette représentation locale du potentiel d'échange-corrélation est considérée comme une des descriptions disponibles les plus précises [23]. C'est une approximation assez radicale, elle consiste à utiliser directement la densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger la variation et les effets de variation de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de  $\rho(r)$ . Le terme d'échange-corrélation  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  est une fonction de rayon de Wigner - Seitz

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}}$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [23], ou encore de Perdew, Zunger et autres [24, 25]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne pas des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité de charge  $\rho$  varie peu, La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable [26]. Cependant, elle a certains inconvénients, comme exemple une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [27, 28]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

En effet, il est connu que la LDA commet une erreur sur les états localisés [24] ainsi les états pour un semi-cœur. Cette erreur est principalement due aux effets d'auto-interaction électronique : à cause de l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, un électron interagit avec lui-même, ce qui n'est pas physique. C'est pour cela que dans nos calculs, pour les hautes pressions l'approximation (LDA) a des estimations moins bonnes que celle de (GGA).

### 2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est établie ; elle est nommée approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximations GGA) ; elle diffère de la LDA par la façon dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation ( $E_{xc}$ ) est approximée. La GGA fait intervenir en fonction de la densité électronique ( $\rho(r)$ ) et son gradient ( $\nabla\rho(r)$ ) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.36)$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  : La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique  $\rho(r)$  et de son gradient  $\nabla\rho(r)$ . Plusieurs paramétrisations sont faites pour la GGA [29][30][31][32]. Notons ici que, dans le cas de spin polarisé :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r), \nabla\rho^\uparrow(r), \nabla\rho^\downarrow(r)] d^3r \quad (2.37)$$

### 2.3.3.3 Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin)

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin :  $\rho^\uparrow$  et  $\rho^\downarrow$  qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin Up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [33, 34] :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] &= \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r \\ E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] &= \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow(r), \nabla\rho_\downarrow(r)] d^3r \end{aligned} \quad (2.38)$$

Avec :  $\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$

### 2.3.3.4 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. Les méthodes LDA/GGA sont alors insuffisantes et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA. Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est

une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de 1. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard,  $\hat{H}_{Hubbard}$  [35 – 36]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [37], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2.39)$$

\*  $\hat{n}_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  à un site particulier.

\*  $U$  est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,  $U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (2.40)$$

\*  $J$  représente l'énergie d'échange écrantée,  $J$  est une approximation du paramètre d'échange de Stoner.

\* Les paramètres  $U$  et  $J$  caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [37, 38], est obtenue selon l'équation suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (2.41)$$

Dans cette approche  $U$  et  $J$  n'interviennent pas séparément mais par leur différence ( $U_{eff} = U - J$ ). La valeur de coefficient  $U$  est généralement obtenue à partir de calculs annexes dits « calcul LSDA contraint » [39] ou à partir des données expérimentales.

## 2.4 La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.

Les approximations du gradient généralisé GGA et de la densité locale LDA donnent une mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale, elles

sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

### 2.4.1 La fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)

Tran et Blaha [40] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE, donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple [41]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [42], sous la forme

$$U_{\chi,\sigma}^{MBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.42)$$

ou  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (2.43)$$

Et  $t_{\sigma}(r)$  La densité d'énergie cinétique

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (2.44)$$

$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel [43] donné par l'expression :

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)}(1 - e^{-\chi_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2}\chi_{\sigma}(r)e^{-\chi_{\sigma}(r)}) \quad (2.45)$$

$\chi_{\sigma}$  dans l'équation (2-45) est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes,  $\rho_{\sigma} \nabla \rho_{\sigma}$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma}$  et  $b_{\sigma}$  est calculée à partir de

$$b_{\sigma} = [\chi_{\sigma}^3 e^{-\chi_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{\frac{1}{3}} \quad (2.46)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater[44] utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques [42].

### 2.4.2 Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c = 1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

$V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système.  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres, déterminés en fonction de des ajustements des valeurs expérimentales. Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\begin{aligned} \alpha &= -0.012 \text{ Sans unités} \\ \beta &= 1.023 \text{ bohr}^{-1/2} \end{aligned}$$

L'influence de la variation de  $c$  sur les gaps électroniques est très intéressante. Pour  $c = 1$  on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec  $c$ , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson.

### 2.4.3 Une Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e »

Le potentiel de Becke et Johnson modifiée TB-mBJ a montré [45, 46] que, pour les calculs de la bande interdite, il est aussi précis que la méthode hybride et la GW beaucoup plus cher.

La force du potentiel d'échange TB-mBJ est que, en tant que potentiel multiplicatif, on peut prévoir des bandes interdites des semi-conducteurs et les isolants avec une meilleure précision que tout autre potentiel multiplicative et ce, à un coût de calcul régulier de l'ordre de la GGA.

La TB-mBJ a déjà été utilisée dans de nombreux travaux [47 – 48] et sa performance a été analysée en détail très précis [45]. Cette analyse a montré que, bien que dans de nombreux cas, sa performance a été très bon, mais il y'a aussi des cas où il effectue des résultats moins satisfaisant Pour cette raison David K. et al. [49] présentent certaines tentatives d'amélioration sur la TBmBJ. Tout d'abord, ils utilisent un plus grand ensemble de tests sur des solides pour optimiser les paramètres de l'équation.

(2.48) et également une deuxième série dont les solides ont été limités à de petit gap à semi-conducteurs.

L'équation (2.48) peut s'écrire pour le paramètre  $c$  sous la forme :

$$c = \alpha + \beta\sqrt{\bar{g}} \tag{2.48}$$

ou

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \tag{2.49}$$

Ils proposent un nouveau paramétrage pour l'équation (2.49) avec un facteur  $e$  défini par :

$$c = \alpha + \beta\bar{g}^e \tag{2.50}$$

Il a été observé que seule la modification de la valeur de l'exposant  $e$  de(0.2 à 1.5) affecte la qualité des fits, et donc, par souci de simplification, l'exposant est fixé  $e = 1$ . Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'équation. (2.50) ont ensuite été déterminés par minimisation de l'erreur relative moyenne absolue d'une sélection de matériaux solides.

| Paramétrage       | $\alpha$ | $\beta$ | $e$ |
|-------------------|----------|---------|-----|
| P-original        | -0.012   | 1.023   | 0.5 |
| P-semi-conducteur | 0.267    | 0.656   | 1   |

Tableau 2-1 :Résumé des différents paramétrages de  $c$  (voir eq. (2.50)) [42].

En résumé le potentiel TB-mBJ nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre  $c$  afin d'obtenir des bons résultats pour le gap électronique suivant les différents types des matériaux étudiés.

Nous avons présenté les performances des fonctionnelles de densité récentes pour l'énergie d'échange-corrélation des matériaux. Les fonctionnelles décrites sont d'une part la Perdew Burke Ernzerhof pour les solides de l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol. Cette fonctionnelle (PBEsol) maintient la forme de la PBE, modifie le paramètre  $\mu$  pour l'échange et le paramètre  $\beta$  en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, atteignant une grande précision pour les paramètres de maille ainsi que pour le module de compression.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (TB-mBJ) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple).Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour

obtenir des résultats meilleur que possible.

### **Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en oeuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2K. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

# Bibliographie

- [1] (en) P.A.M. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », Proceedings of the Royal Society of London.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62,795 (1930).
- [5] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [6] J. C. Slater, « Quantum theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1 965).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1 169 (1940).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9] J. Kornnaga, Physica 13, 392 (1947).
- [10] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [11] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [12] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 :542 (1928).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48 : 73 (1928).
- [14] Robert G. Parr et Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989, 350 p
- [15] Norman H. March, Electron Density Theory of Atoms and Molecules, Elsevier Science & Technology Books, 1997, 339 p.
- [16] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [17] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [18] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.
- [19] thesis.univ-biskra.dz Thèse–152 – 2016
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136 (1964), B864- B871.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" , Phys. Rev. 140 (1965), A1133-A1138.
- [22] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., 45, 566-569 (1980).
- [23] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : A critical analysis", Can. J. Phys. 58, 1200- 1211 (1980).
- [24] J. P.Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).

- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B 46, 6671-6687 (1992).
- [26] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 :542 (1928).
- [27] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61, 689 (1989).
- [28] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [29] - Langreth, D. C., & Mehl, M. J. (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. Physical Review B, 28(4), 1809.
- [30] - Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. Physical review B, 37(2), 785.
- [31] - Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38(6), 3098.
- [32] - Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [33] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567(1967).
- [34] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [35] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 44 (3), 943-954 (1991).
- [36] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstrin, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, Phys. Rev. B56, 4900-4908 (1997).
- [37] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [38] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstrin, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, Phys. Rev. B56, 4900-4908 (1997).
- [39] Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural,elastic,optoelectronic and magnetic properties of  $Co_2MnSi$  Heusler : Acomparative study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials : June 2016
- [40] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102. 226401 (2009).
- [41] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99. 246403 (2007).
- [42] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [43] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A39 , 3761 (1989).
- [44] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». Phys. Rev. 81, (1951) 385-390.
- [45] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 83. 195134 (2011).
- [46] M. A.L.Marques, J.Vidal, M. J. T.Oliveira, L.Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B 83,035119 (2011).

- 
- [47] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* 82, 125208 (2010).
- [48] A. Ghafari, A. Boochani, C. Janowitz, and R. Manzke, *Phys. Rev. B* 84, 125205 (2011).
- [49] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha, *Phys. Rev. B* 85, 155109 (2012).

# Chapitre 3

## La methode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)

### 3.1 Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

### 3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2] [3] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

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.

### 3.2.1 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [2]. 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  $R_\alpha$ . 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 Schrodinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 3.1).

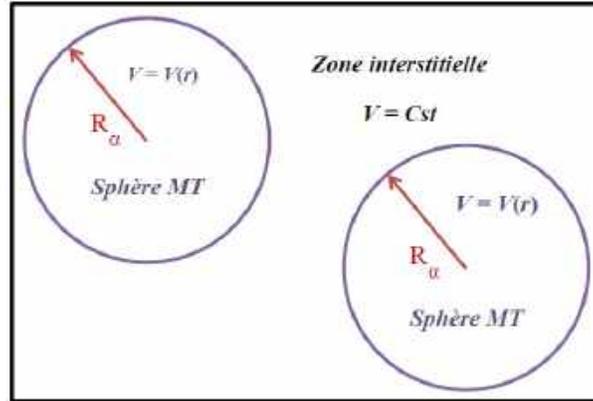


Figure 3-1 : Potentiel « Muffin-Tin ».

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

où  $R_\alpha$ , représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$ , les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrodinger pour la partie

radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (3.2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrodinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.3) 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 Schrodinger 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  $A_{lm}$ , 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (3.4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$ , 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 Schrodinger 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  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  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 [6] et par Andersen [1]. La

modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### 3.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (3.2) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.5)$$

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 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.6)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.7)$$

où  $O((E - E_l)^2)$  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, les fonctions d'onde très correctement, 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 égale à zéro 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 [7] 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  $E_{l_i}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , 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 [8] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### 3.2.3 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. 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 pas 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 El 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  $l$ .

### 3.2.4 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. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- 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  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à

choisir ces 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.

### 3.1.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrodinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.8)$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l = O$ . La condition aux limites  $rU_0(r) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.9)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (3.10)$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (3.9) de la forme  $h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$ .

En utilisant la condition de normalisation (3.10), il apparait immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (3.11)$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée,

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (3.12)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (3.13)$$

avec

$$U_l'(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  Avec cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (3.14)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l(r)$  soit ( $||\dot{U}_l||$ ) indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [1] quand :

$||\dot{U}_l|||E_1 - E| \leq 1$  Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.

- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).

- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de  $U_l(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [9].

### 3.1.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [10].

La modification relativiste consiste à remplacer (3.9) et (3.10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [10] (voir aussi Rosicky [11], Wood et Boring[12], Takeda [13], Macdonald et al. [14]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C\alpha P + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (3.15)$$

avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Si  $\Psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

$\Phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrodinger conduit à :

$$c(\sigma P)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (3.18)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (3.19)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma P) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma P)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.20)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (3.21)$$

avec

$$PV = VP - i\hbar\nabla V \quad (3.22)$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma P) = (\sigma\nabla P) + i\sigma[\nabla, P] \quad (3.23)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right) \frac{P^2}{2m} - V\right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, P]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (3.24)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{P^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L}\cdot\vec{s})\right] \Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.25)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schadinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\Psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient

$$\Psi_{k\mu} = \begin{pmatrix} g_k\chi_{k\mu} \\ -if_k\sigma_r\chi_{k\mu} \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f_k' = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (3.27)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g_k' = -\left(\frac{k+1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (3.28)$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (3.29)$$

$k$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,  
 $\chi_{k\mu}$  l'opérateur de spin,  $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière

Le traitement des deux équations couplées (3.27) et (3.28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g_k' / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g_k' / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (3.30)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k = l$  ou  $k = -(l+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harrnon [10] (voir aussi Rosicky [11], Wood et Boring[12], Takeda [13], Macdonald et al. [14] ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (3.31)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (3.28)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k \quad (3.32)$$

A partir de l'équation (3.30) en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_k'$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_l' = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (3.33)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $l$ . Les équations (3.31) et (3.32) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (3.26) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i(-\phi_l + \frac{(k+l)}{2Mc r} g_l) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

et l'équation (3.34) écrite avec les nombres quantiques  $lm$  :

$$\Psi_{lms} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -\frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma L) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (3.32) et (3.33) Louks [15] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l \quad \text{et} \quad Q_l = r c \phi_l \quad (3.36)$$

Alors

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (3.37)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (3.38)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrodinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2z/c)} \quad (3.39)$$

Le terme de spin-orbite  $(V'/4M^2c^2)(k+1)P$  ajouté à l'équation (3.38). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + \dot{Q}_lM) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (3.40)$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (3.41)$$

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $P_l$  et  $Q_l$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (3.10) par  $g_l^2 + f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_l$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_l$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms|l'm's' \rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left( \frac{1}{r}V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.42)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's' \rangle = \delta_{u'} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma LY_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (3.43)$$

avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (3.44)$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (3.45)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (3.42) et (3.44) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### 3.2.5 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (3.46)$$

avec  $k_n = k + K_n$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3.47)$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  un vecteur du réseau réciproque

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.48)$$

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

$$\begin{aligned} A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) &= \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \\ B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_l(k_n) &= \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \end{aligned} \quad (3.49)$$

et, compte tenu de l'équation (3.13), (3.49) devient :

$$\begin{aligned} A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) &= [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n)] \\ B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_l(k_n) &= [U_l' j_l(n) - \dot{U}_l j_l'(n)] \end{aligned} \quad (3.50)$$

où  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_l(n)$ . Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW

### 3.2.6 Détermination des potentiels

#### 3.1.6.1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_c(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire  $V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.51)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (3.52)$$

et les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3 \delta_{l,0}}{3} & G = 0 \end{cases} \quad (3.53)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (3.54)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.55)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (3.54).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW}(r) K_{\nu}(r) \quad (3.56)$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (3.57)$$

Donc

$$V_{\nu}^{PW}(r) \sum_{lm} C_{\nu m} Y_{lm}^{PW}(r) \tag{3.58}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right\} \tag{3.59}$$

où les  $\rho_{\nu}(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### 3.1.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (3.2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \tag{3.60}$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de p et un potentiel à symétrie sphérique.

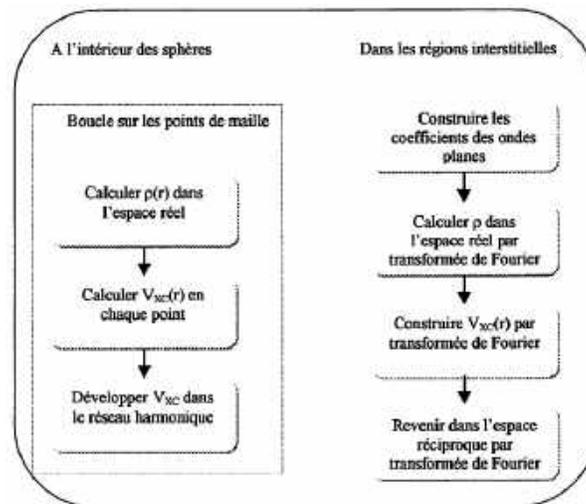


Figure 3-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### 3.2.7 Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [21] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\Psi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (3.61)$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (3.62)$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (3.63)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (3.64)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.65)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+K)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+K)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (3.66)$$

Dans l'expression de  $S_{GG'}$  les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de  $H_{GG'}$ , le premier terme représente les régions interstitielles où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien  $H$  et d'un potentiel non sphérique  $V_{NS}$ .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix,  $H$  et  $S$  deviennent des matrices symétriques réelles.

#### 3.1.7.1 La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par  $H_{GG'}$ .  $V_{PW}$  est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice  $T$  est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon,  $\Theta(r)$ , le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur  $\Theta(r)$  joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque  $\Theta(r)$  est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être

multiplié par une autre fonction constante  $f(r) = \Omega^{-1}$ . L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier  $\Theta(r)$  par une bonne fonction  $f(r)$  définie par un développement en séries de Fourier avec  $G = G_{max}$  :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (3.67)$$

tel que  $\tilde{\Theta}(r) = \Theta(r)$  pour tout  $G \leq G_{max}$ , (le facteur  $\Omega^{-1}$  dépend de la normalisation de la transformée de Fourier).

Alors, un choix satisfaisant de la fonction  $\tilde{\Theta}$  sera utilisé systématiquement à la place de  $\Theta$ , consiste à construire  $\tilde{\Theta}$  de façon à ce qu'elle soit analytique à  $G_{max}$ .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_l(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} & G \leq G_{max} \\ 0 & G \geq G_{max} \end{cases} \quad (3.68)$$

La valeur de  $G_{max}$ , est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (3.69)$$

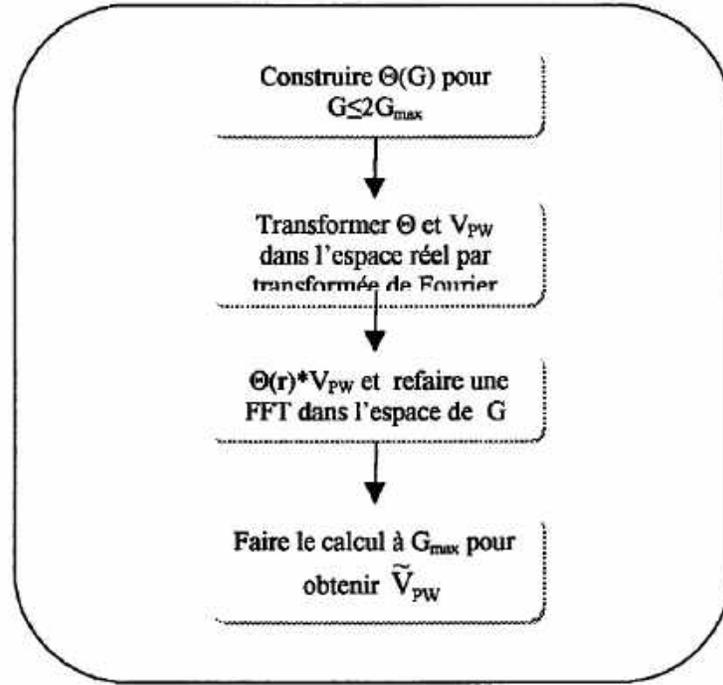
On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (3.70)$$

où  $\tilde{V}_{PW}$  est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (3.71)$$

Puisque  $\tilde{V}_{PW}$  doit être calculé avec la même valeur du cutoff ( $G_{max}$ ) que celle prise pour  $\tilde{\Theta}$  l'argument  $(G - G')$  de  $\Theta$  dans l'équation (3.44) devra être de  $2G_{max}$ .  $V_{PW}$  peut être évalué directement à partir des équations (3.68) et (3.71) à  $(2G_{max})$  (figure (3.2)).


 Figure 3-3 : Calcul de  $V_{PW}$ .

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à  $H_{G,G'}$  qui est donnée en fonction de  $\tilde{\Theta}$  par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+K)r} - (\nabla^2) e^{i(G'+K)r} = (K+G')^2 \Theta(G-G') = (K+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (3.72)$$

La dernière égalité provient de  $G, G' \leq G_{max}$  dans  $H_{G,G'}$ . En pratique, il est plus commode de remplacer  $(K+G')(K+G)$  par  $(K+G)^2$  pour avoir une forme hermitienne équivalente.

### 3.1.7.2 Les termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_{\alpha}(G, G')$  et  $H_{\alpha}(G, G')$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $a_{lm}(G)$  et  $b_{lm}(G)$  avec les définitions de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (3.10) et (3.11) :

$$S_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \|\dot{U}_l^{\alpha}\|^2 \right] \quad (3.73)$$

De même, on utilise (3.8) et (3.9),

$$H_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left\{ \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \|\dot{U}_l^{\alpha}\|^2 \right] E_l^{\alpha} + (1/2) \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\} \quad (3.74)$$

### 3.1.7.3 Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{ll',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_\nu(r) U_{l'}(r) \quad (3.75)$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_\nu(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (3.76)$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) V_\nu(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (3.77)$$

où le calcul pour les termes symétriques [(3.48)et(3.49)] est effectué uniquement pour  $l' \leq l$  . La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales  $g_l$  et  $f_l$ .

Par exemple,

$$I_{ll',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_l(r)g_{l'}(r) + f_l(r)f_{l'}(r)] V_\nu(r) \quad (3.78)$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$\begin{aligned} V_\alpha^{NS}(G, G') = \sum_{lm,l'm'} \sum_\nu [a_{lm}^*(G)a_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{UU} + \\ a_{lm}^*(G)b_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G)a_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} + \\ b_{lm}^*(G)b_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)K_{\nu,\alpha}(r) \end{aligned} \quad (3.79)$$

avec les coefficients  $K_{\nu,\alpha}(r)$  donnés par :

$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (3.80)$$

soit

$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r) = C_{\nu,m-m'}^\alpha G_{ll'l'mm'(m-m')} \quad (3.81)$$

où les coefficients  $G_{ll'l''mm'm''}$  ont pour expression :

$$G_{ll'l''mm'm''} = \int d^2r Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)Y_{l''m''}(r) \quad (3.82)$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si  $m = m' + m''$  et si  $l, l'$  et  $l''$  vérifient l'inégalité  $l' - l'' \leq l \leq l' + l''$  .

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique (Fig. 3.4).

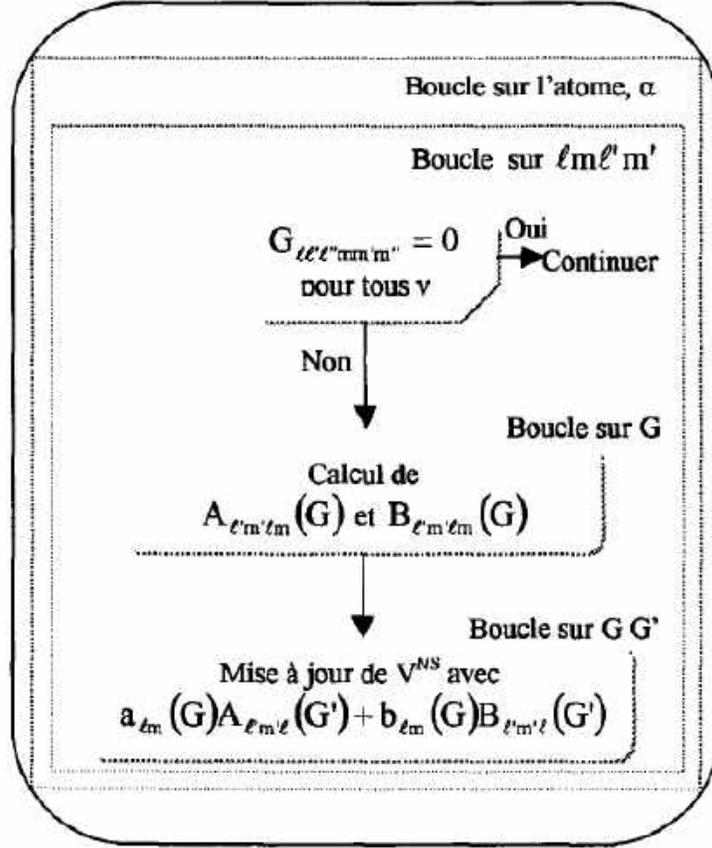


Figure 3-4 : Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien.

### 3.2.8 Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & A_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle]
 \end{aligned} \tag{3.83}$$

soit

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr p_l p_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (3.84)$$

où  $p_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $\dot{U}_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### 3.2.9 Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [22, 23] et les éléments des métaux de transition [24, 25, 26]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de coeur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

#### 3.1.9.1 Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [23, 19]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (3.5).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-coeur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-coeur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-coeur et celui de valence.

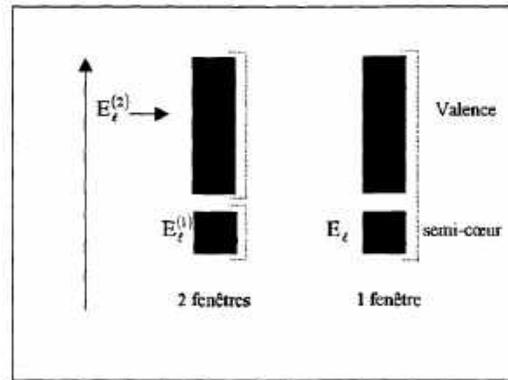


Figure 3-5 :Exemple de fenêtres avec un état semi-coeur.

### 3.1.9.2 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-coeur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [7], Srnrccka [27], Petru [28] et Schanghnessy [29]. Récemment Singh [30] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (3.85)$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### 3.2.10 Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue a partir de la résolution de l'équation de Schrodinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (3.86)$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale

liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (3.87)$$

où  $\Psi_{n,k}$  la fonction d'onde de l'électron de valence,  $n$  l'indice de la bande et  $k$  le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux  $A^N B^{N-8}$  qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende (Figure 3.6) la densité de charge est mieux représentée :  
 - Soit, suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  (profil) où la densité de charge totale  $\rho_n(r)$  est représentée en fonction de la distance  $x$ . C'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

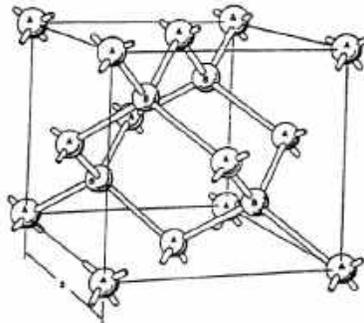


Figure 3-6 : Structure cristalline d'un semiconducteur de type zinc blende.

- Soit selon le plan (1-10) qui contient les deux atomes dans des cellules adjacentes (Figure 3.7). Dans la représentation de la densité de charge en schémas de contours, on peut étudier sa variation selon une projection dans un plan qui permet de représenter une liaison complète passant par les deux atomes logés dans une même cellule. Suivant ces deux directions, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison et les états de valence

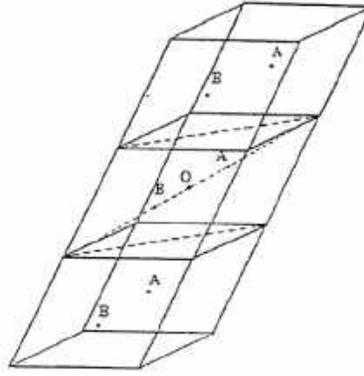


Figure 3-7 : Présentation de trois cellules primitives (la plus petite unité pour la structure *fcc*) montrant les positions des atomes *A* et *B*, le plan (1-10) ainsi que la direction  $\langle 111 \rangle$ .

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [31] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* e^{i(G-G').r} \quad (3.88)$$

où le vecteur  $r$  est limité aux régions interstitielles, les  $\phi_{G,k,j}$  étant les coefficients du vecteur propre de la  $j^{\text{ème}}$  bande et  $W(k, j)$  représentant le poids associé au point  $k$ .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(r) K_{\nu}(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (3.89)$$

avec  $A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G)$  et  $B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G)$

La sommation sur  $k$  doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

### 3.3 Le code WIEN2k

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

la méthode FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [32] (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (3-8)) qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure (3.8).

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt}k_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $N_{kpt}$ ).

Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt}k_{max}$  : le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à  $(k_{max})^3$  et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à  $(k_{max})^9$ .

$G_{max}$  : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

lmax : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

$R_{mt}$  : le rayon de la sphère muffin-tin.

$N_{kpt}$  : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

$E_l$  : l'énergie de linéarisation.

Une fois l'autocohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés

du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

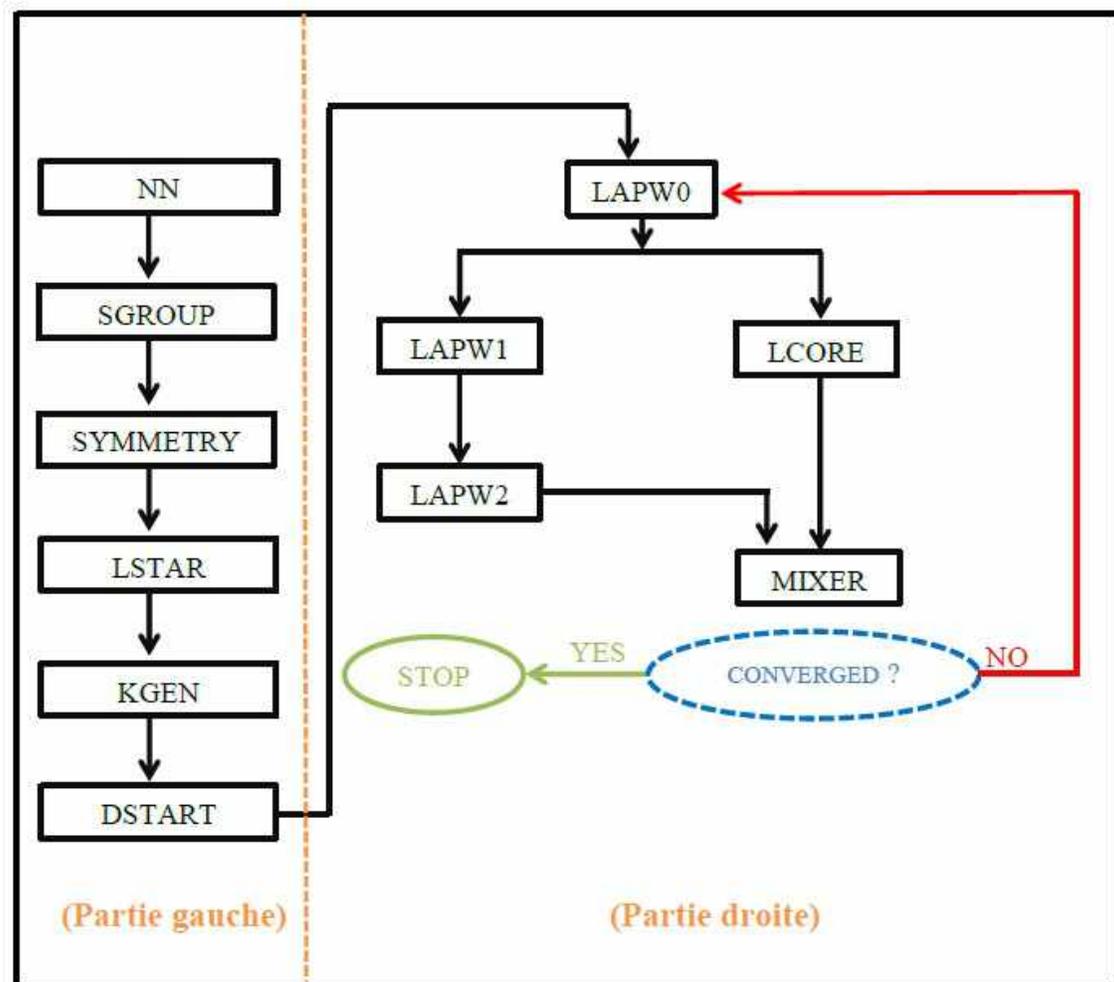


Figure 3-8 :Schéma du code WIEN2k.

# Bibliographie

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [7] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [9] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47,9881 (1993).
- [10] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10,3107 (1977).
- [11] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [12] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [13] T. Takeda, J. Phys. F 9, 81 5 (1979).
- [14] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13,2675 (1980).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42,662 (1979).et T.L. Louks « The Augmented-Plane- Wave Method », Benjamin, New York (1 967).
- [16] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [22] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 745 1 (1991).
- [23] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1 990).
- [24] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [25] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [26] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [27] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [28] J. Petru and L. Srnrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [29] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).

- 
- [30] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [31] D. J. Singh, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode )) Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

# Chapitre 4

## Résultats et Discussion

### 4.1 Introduction

En septembre 1925, Goudsmit et Uhlenbeck découvrent le spin [1]. Cette découverte était un changement radical pour les semi-conducteurs, mais quelques années plus tard la structure magnétique des électrons a conduit à la spintronique. La spintronique ou la magnétoélectronique est très importante pour les applications telles que, stocker des informations, résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie de résonance de spin électronique, et imagerie par résonance magnétique (IRM) en médecine. L'importance réelle de la spintronique est la magnétorésistance géante (GMR), découverte par Barnas et Fert avec des couches minces ferromagnétiques [2] pour la technologie des têtes de lecteur qui sont utilisés dans les disques durs modernes. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des semi-conducteurs qui peuvent être dopés avec des métaux de transition ou des éléments de terres rares. À la fin des années 1970 et au début des années 1980, un nouveau système magnétique dilué a été fabriqué à base de semi-conducteur III-V c'est  $In_{1-x}Mn_xAs$  (à faible concentration) par l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [3]. Récemment, de nombreux chercheurs ont travaillé sur des semi-conducteurs magnétiques III-V et II-VI dilués pour les applications de la spintronique. Berber et al. ont prédit le ferromagnétisme demi-métallique pour  $Sr_{1-x}V_xO$  et ont trouvé que l'oxyde de strontium ( $SrO$ ) dopé au vanadium ( $V$ ) est un ferromagnétique demi-métallique pour une concentration  $x = 0.25$  et  $0.50$  avec un gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{HMF}$ ) de 2.634 et 2.359 eV et un gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) de 1.0 et 0.1 eV respectivement [4, 5]. Berriah et al. ont étudié la demi-métallicité de la BaTe dopée au Cr et ont prédit que la structure  $Ba_{1-x}Cr_xTe$  pour toutes les concentrations de Cr est un ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation de spin de 100% [6]. L'interaction considérable d'échanges sp-d entre les électrons de la bande et  $Mn^{2+}$ , les DMs II-VI et III-V dopés au manganèse (Mn) attire de nombreux chercheurs. La prédiction faite [7] du dopage au  $MnAlSb$  ( $Al_{1-x}Mn_xSb$ ) est un ferromagnétique demi-métallique pour toutes les concentrations (sauf pour le  $MnSb$ ). Les propriétés magnétiques, magnéto-transport

et magnéto-optique ont été étudiées par Ohno pour le GaAs dopé au Mn et le InAs dopé au Mn [8]. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques du binaire dopé  $InSb$  binaire avec du manganèse ( $Mn$ ). Dans cette étude, nous avons prédit les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages  $In_{1-x}Mn_xSb$  avec les concentrations ( $x$ ) ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ). Pour cette prédiction, nous avons utilisé la méthode ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [9]. Pour les calculs théoriques des constantes structurales, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée GGA avec la fonction de WC [10], et pour les propriétés électroniques et magnétiques, nous avons utilisé l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) [11].

## 4.2 Méthode de calculs

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonction fonctionnelle de la densité (DFT) [9] implémentées dans le code WIEN2k [12]. Pour calculer les paramètres structuraux, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé du potentiel d'échange et corrélation de Wu-Cohen (GGA-WC) [10]. Les propriétés électroniques et magnétiques de  $In_{1-x}Mn_xSb$  sont calculées à l'aide de (GGA-WC), et avec la nouvelle méthode favorisée et améliorée, connue sous le nom d'approche potentielle TB-mBJ [11], qui nous permet de représenter parfaitement la structure électronique des solides. [13 – 15]. Pour l'évaluation de la bande interdite, Tran [16] a prouvé que cette théorie était meilleure que le potentiel de corrélation d'échanges GGA et LDA.

Dans la présente étude, nous avons choisis les rayons muffin-tin (RMT) pour tous les atomes (In, Mn et Sb) à 2,50 unités atomiques (a.u.).  $K_{max} = 9(RMT)^{-1}$  ( $K_{max}$  est la coupure d'onde plane et RMT est la plus petite de toutes les sphères atomiques). L'expansion de Fourier de la densité de charge a été tronqué à  $G_{max} = 12(Ry)^{1/2}$ , l'expansion  $l$  du potentiel non sphérique et la densité de charge ont été réalisés jusqu'à  $l_{max} = 10$ . L'énergie de coupure est réglée sur -7 Ry pour séparer le noyau des états de valence. Les calculs autocohérents sont évalués de manière à converger lorsque l'énergie totale du système est stable à 0,0001 Ry.

## 4.3 InSb dopé par le Manganèse (Mn)

### 4.3.1 Propriétés structurales

L'antimoniure d'indium ( $InSb$ ) cristallise dans la structure de zincblende ( $n^{\circ} 216$ ), dans laquelle les deux types d'atomes,  $In$  et  $Sb$ , sont situés respectivement aux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(0.25, 0.25, 0.25)$ . Nous avons créé une supercellule à 8 atomes (4 atomes pour  $In$  et 4 pour  $Sb$ ). Nous avons substitué un ou trois de ces sites pour créer la structure de  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$  et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  avec une concentration  $x = 0.25$  et  $0.75$ , respectivement. Nous avons ensuite créé une supercellule de 16 atomes (8 atomes pour  $In$  et 8 pour  $Sb$ ) et substitué des sites  $In$  avec  $Mn$  pour créer la structure  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ . Les structures  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$  et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  ont une structure cubique avec le groupe d'espace P-43m ( $n^{\circ} 215$ ), tandis que  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  a une structure cubique dans groupe d'espace F-43m ( $n^{\circ} 216$ ) (zinc blende). Après optimisation de toutes les structures de  $In_{1-x}Mn_xSb$  avec  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  nous avons calculé les énergies totales en fonction du volumes des cellules élémentaires et on a ajusté les résultats à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [17] pour évaluer les propriétés structurales, telles que le paramètre réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé par rapport à la pression  $B'$ .

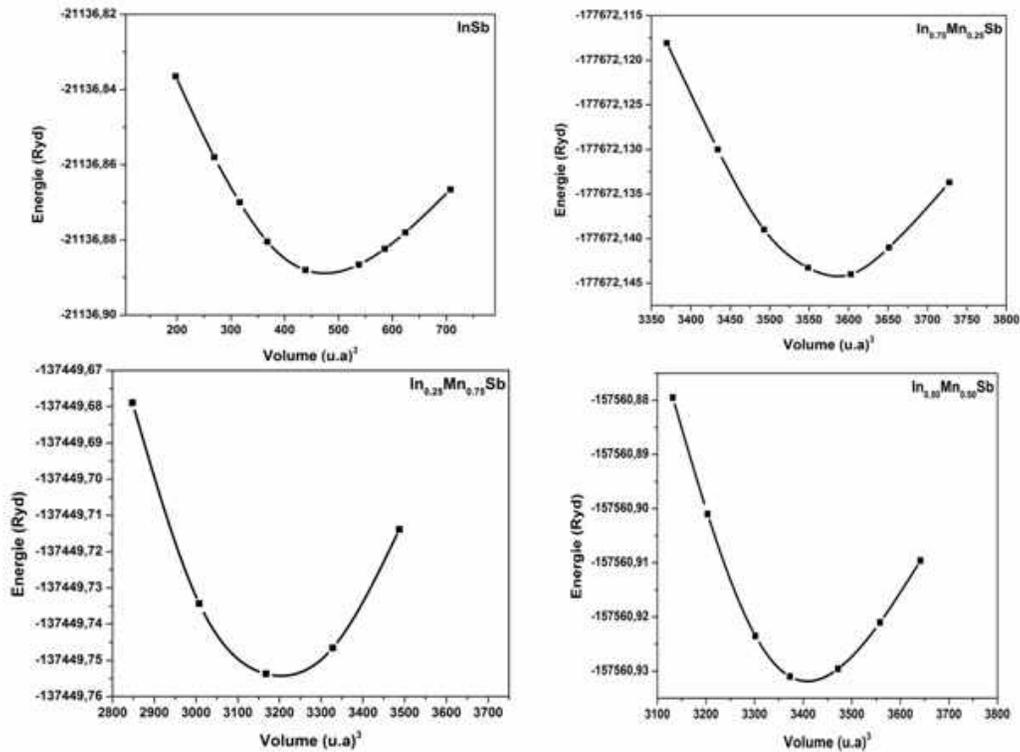


Figure 4-1 : La variation d'énergie en fonction du volume.

La Figure 4-1 illustre la variation d'énergie en fonction du volume, l'étude des paramètres structuraux de  $In_{1-x}Mn_xSb$  pour divers concentrations sont indiquées dans le tableau (4 – 1), y compris les données théoriques et expérimentales disponibles. Le tableau (4 – 1) montre que nos résultats sont en accord par rapport aux résultats de Verma et al. [20].

| Composé                | a( Å)  | B                            | B'                         | Méthode |
|------------------------|--|------------------------------|----------------------------|---------|
| $InSb$                 | 6.5555, 6.464 <sup>a</sup> , 6.36 <sup>a</sup> , 6.479 <sup>b</sup> , 6.629 <sup>c</sup> | 42.4612, 37.368 <sup>c</sup> | 4.0525, 4.452 <sup>c</sup> | GGA-WC  |
| $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ | 6.4363   | 44.3600                      | 6.0030                     | GGA-WC  |
| $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ | 6.3339   | 48.0342                      | 4.2197                     | GGA-WC  |
| $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ | 6.2021   | 44.0995                      | 6.8125                     | GGA-WC  |

a Ref [18], b Ref [19], c Ref [20]

Tableau 4-1 : Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés

$InSb, In_{0.75}Mn_{0.25}Sb, In_{0.50}Mn_{0.50}Sb, In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ .

La variation de la constante de réseau a en fonction de la concentration ( $x$ ) pour  $In_{1-x}Mn_xSb$  est illustrée à la figure (4 – 2). Cette variation du paramètre de réseau calculé par rapport à la concentration  $x$  est ajustée par un polynôme de second ordre :

$$a(x) = 6.55358 - 0.43389x - 0.04011x^2 \quad (4.1)$$

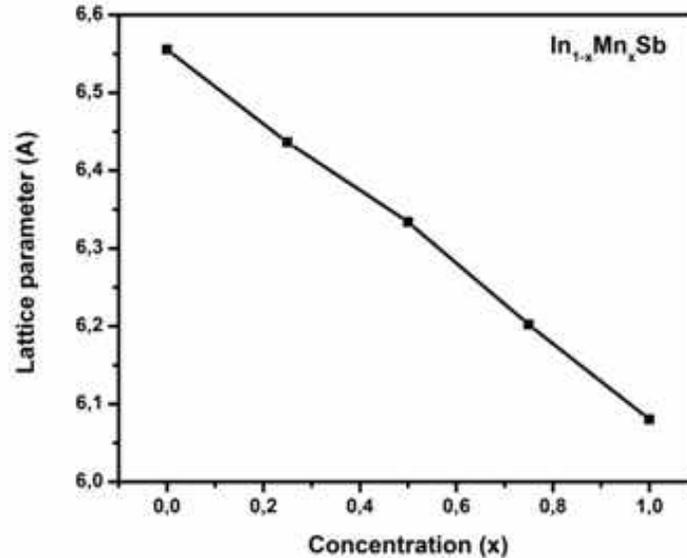


Figure 4-2 : Le paramètre réseau calculé  $In_{1-x}Mn_xSb$  en fonction de la concentration ( $x$ ).

La stabilité thermodynamique pour la synthèse des alliages est déterminée par l'énergie de formation [21, 22]. Afin d'obtenir la stabilité de phase des structures  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ , nous avons calculé les énergies de formation en utilisant la formule suivante [23, 24] :

$$E_f = E_{In_{1-x}Mn_xSb}^{total} - [E_{Sb}^{Bulk} + xE_{Mn}^{Bulk} + (1-x)E_{In}^{Bulk}] \quad (4.2)$$

Où :

$E_{In_{1-x}Mn_xSb}^{total}$  l'énergie totale par atome de  $In_{1-x}Mn_xSb$ ,  $x$  est la concentration de  $Mn$  dans la supercellule.

$E_{Sb}^{Bulk}$ ,  $x E_{Mn}^{Bulk}$ ,  $E_{In}^{Bulk}$  Sont les énergies totales du substrat Sb, Mn et In, respectivement. Nos valeurs calculées de l'énergie de formation pour les alliages ternaires sont -2.35, -2.04 et -3.18 eV pour  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ , et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ , respectivement. Par conséquent, les valeurs négatives des énergies de formation signifient que les alliages ternaire  $In_{1-x}Mn_xSb$  ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ) sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés.

### 4.3.2 Propriétés électroniques et magnétique :

#### 4.3.2.1 Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous présentons la structure de la bande électronique, densités d'états totales et partielles pour  $In_{1-x}Mn_xSb$  avec différente concentration  $x$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ ) en utilisant les approches GGA-WC [10] de TB-mBJ [11]. Les structures de bandes des alliages  $In_{1-x}Mn_xSb$  sont montrées dans les Figures.(4-3)(4-4)(4-5)(4-6) avec les concentrations 0, 0.25, 0.50 et 0.75, respectivement. InSb étant non magnétique, la figure (4-3) montre que les deux canaux de spin de  $InSb$  ont la même structure de bande avec une bande interdite directe ( $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ ) situées au point  $\Gamma$ . Les structures de bandes polarisées en spin de  $In_{1-x}Mn_xSb$  (à des concentrations de  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ) sont présentés dans les Figures.(4-4)(4-5)(4-6) . Nous remarquons que les structures de bandes de spin majoritaire sont métalliques alors qu'un gap est situé au niveau de Fermi pour les structures de bandes de spin minoritaires. Pour la structure de bande de spin minoritaire, nous remarquons deux gaps, le gap demi-métallique ferromagnétique (GHMF) et le gap demi-métallique (GHM). Le GHMF est la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC), tandis que GHM est l'énergie la plus petite entre le Niveau de Fermi et la valeur maximale de l'énergie la bande de valence et la valeur minimum de l'énergie de la bande de conduction [25, 26]. Le tableau II illustre le gap direct calculé ( $(E_g^{\Gamma-\Gamma})$ ) de  $InSb$ , et les gap HMF (GHMF) et HM (GHM) de  $In_{1-x}Mn_xSb$  pour toutes les compositions ( $x$ ), en utilisant le potentiel d'échange TB-mBJ, ainsi que d'autres données expérimentales et théoriques [20].

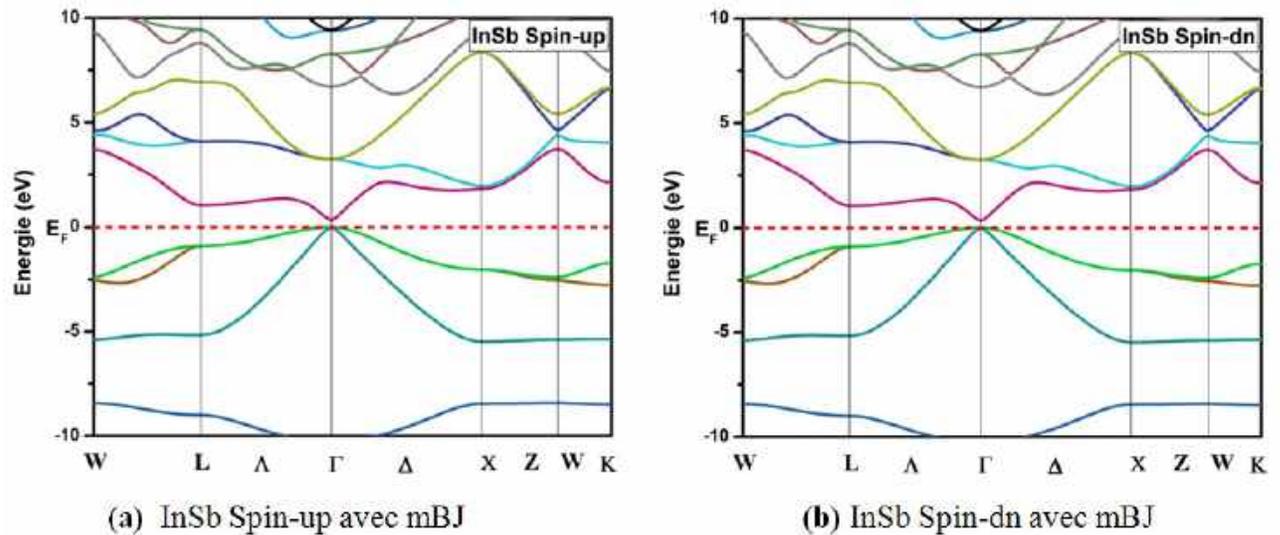


Figure 4-3 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $InSb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

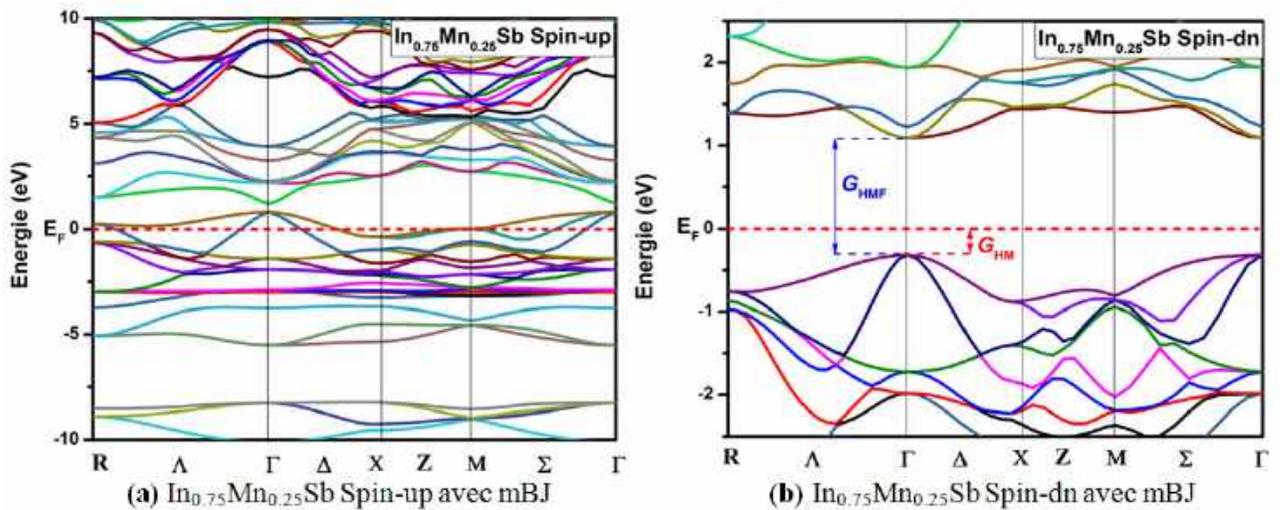


Figure 4-4 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

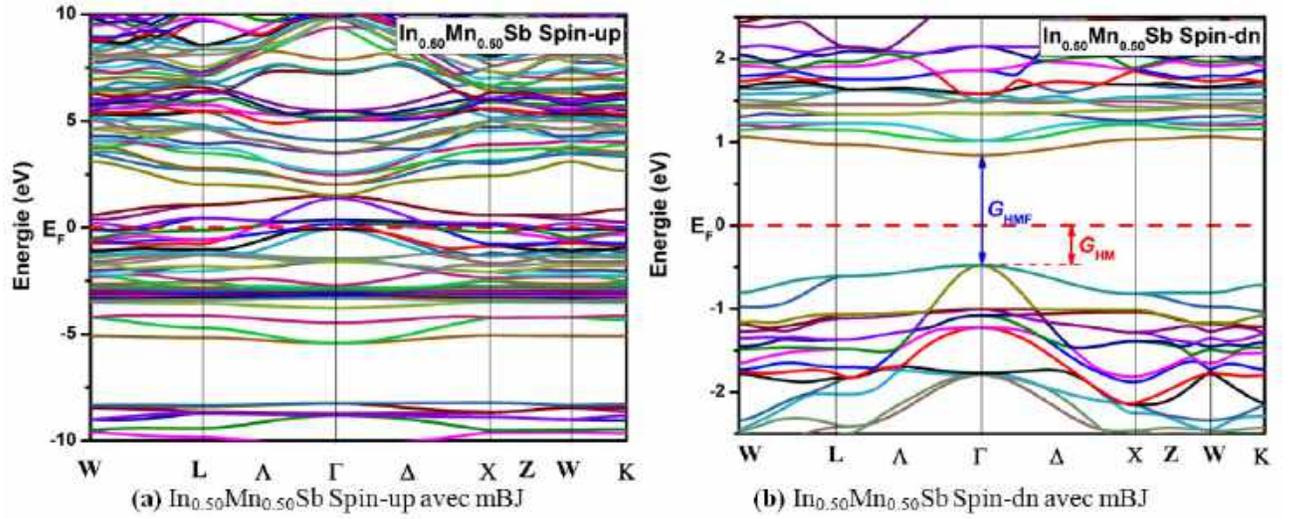


Figure 4-5 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

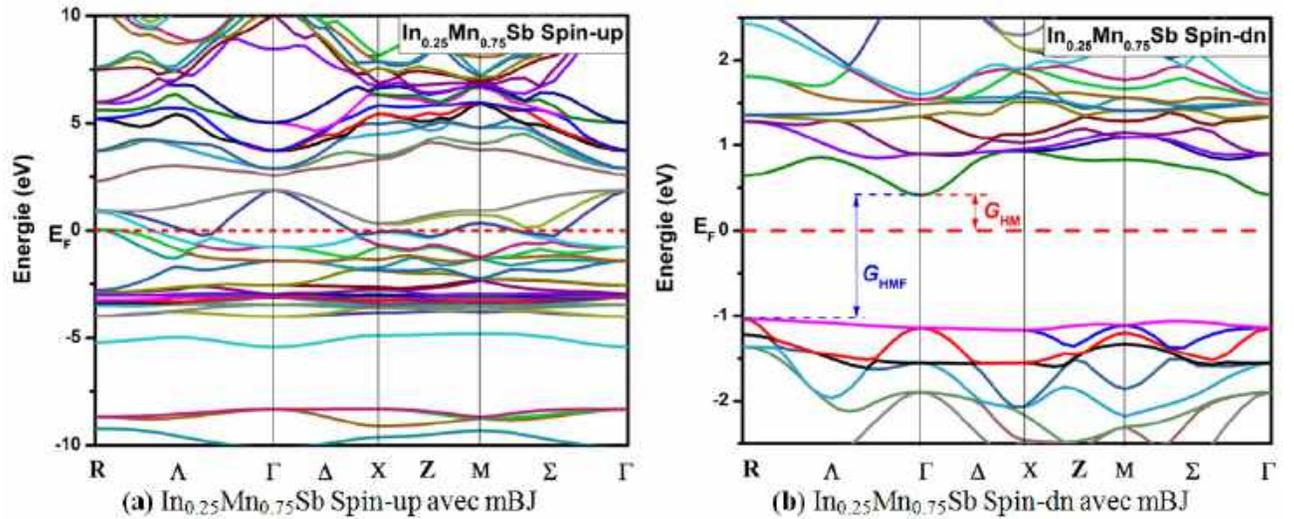


Figure 4-6 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

Les figures (4 – 4) et(4 – 5) montrent que  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$  et  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  ont un gap ferromagnétique demi-métallique direct  $G_{HMF}$  de 1.4085 et 1.3192 eV au point  $\Gamma$  de haute symétrie et gap demi-métallique  $G_{HM}$  de 0.3161 et 0.4769 eV, respectivement. Cependant, La figure(4-6) illustre que  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  représente un gap

ferromagnétique demi-métallique entre les points  $R$  et  $\Gamma$  de haute symétrie de 1.4503 eV et un gap demi-métallique de 0.4140 eV. Cela les rend des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques. En résumé, le tableau (4 – 2) montre que notre les résultats ont amélioré par rapport aux résultats de Verma et al. [20].

| Composé                | $G_{HMF}(eV)$              | $G_{HM}(eV)$               | $E_g^{\Gamma-\Gamma}$     | Méthode | Comportement |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------|--------------|
| $InSb$                 | -                          | -                          | 0.3216, 0.24 <sup>b</sup> | TB-mBJ  |              |
| $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ | 1.4085, 0.328 <sup>c</sup> | 0.3161, 0.045 <sup>c</sup> |                           | TB-mBJ  | HMF          |
| $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ | 1.3192, 0.885 <sup>c</sup> | 0.4769, 0.395 <sup>c</sup> |                           | TB-mBJ  | HMF          |
| $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ | 1.4503, 0.961 <sup>c</sup> | 0.4140, 0.250 <sup>c</sup> |                           | TB-mBJ  | HMF          |

b Ref[19] c Ref[20]

Tableau 4-2 :Gap ferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) calculé pour la structure de bande de spin minoritaire pour  $In_{1-x}Mn_xSb$  de composition  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  et pour la bande interdite directe  $E_g^{\Gamma-\Gamma}$  pour  $InSb$ .

Les densités d'états (DOS) proches du niveau de Fermi  $E_F$  décrire le comportement métallique ou semiconducteur de ces structures, basées sur la disposition ferromagnétique, nous avons également calculé les densités d'états totale polarisé en spin DOS (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $In_{1-x}Mn_xSb$  pour différentes compositions ( $x$ ).

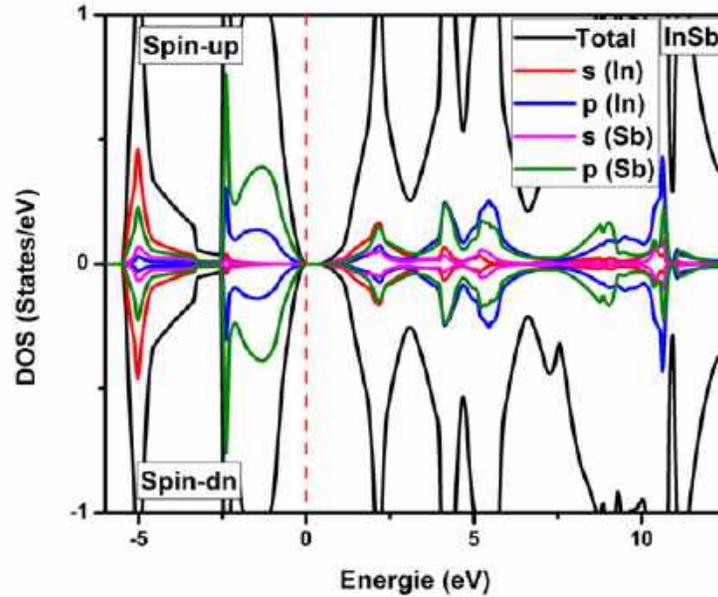


Figure 4-7 : Densités d'états totales d'InSb polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale).

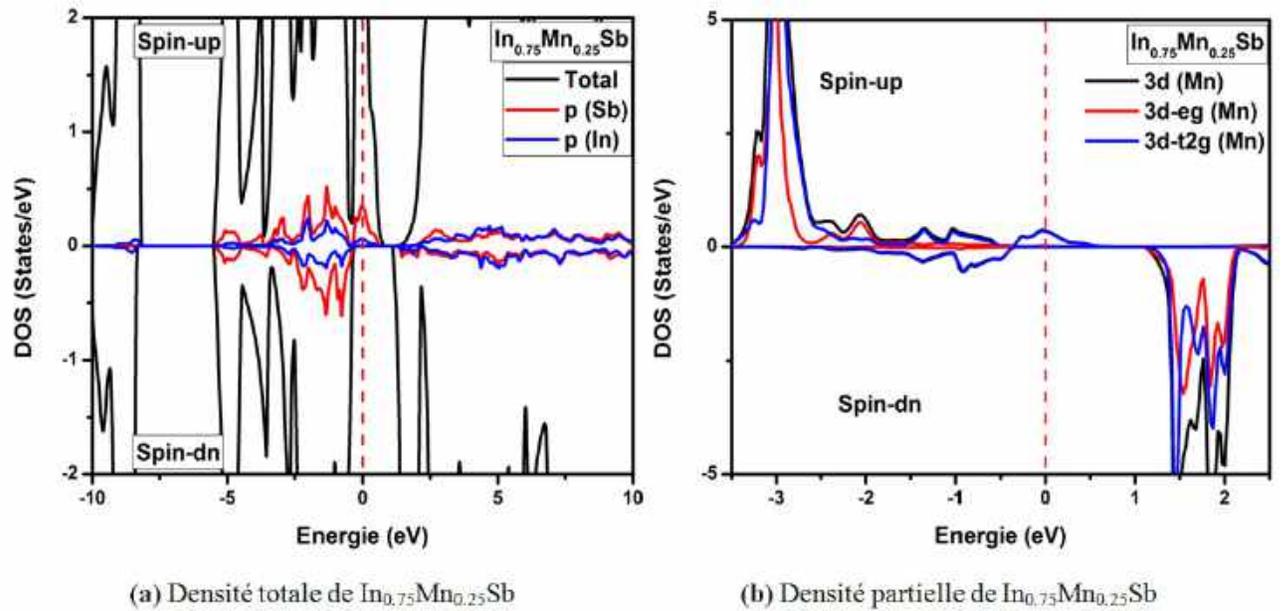


Figure 4-8 : Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale).

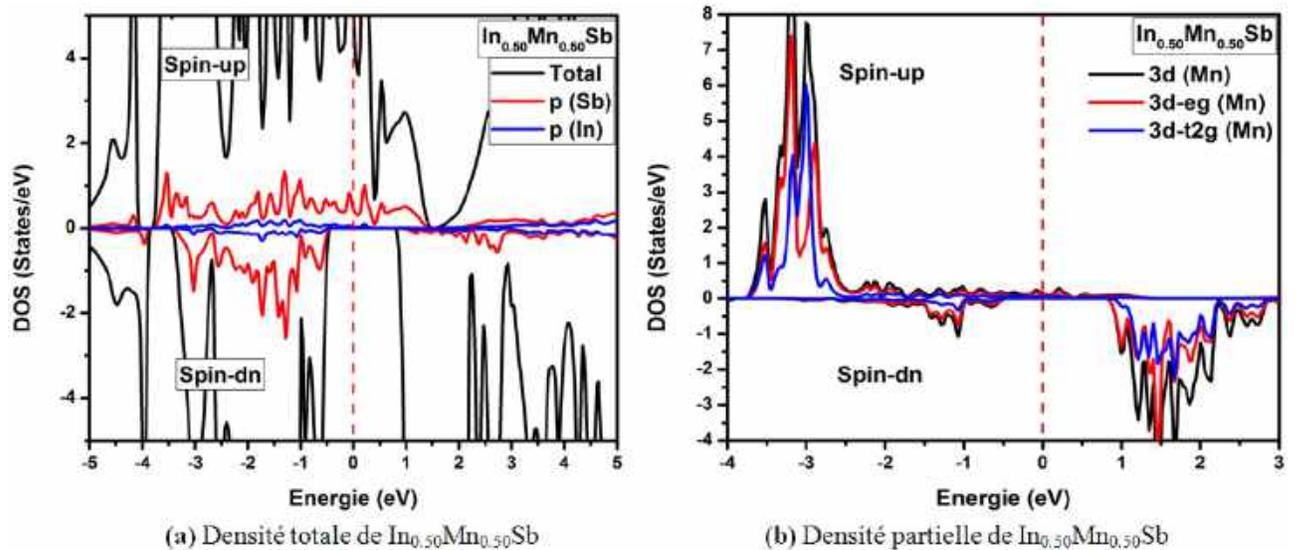


Figure 4-9 : Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale).

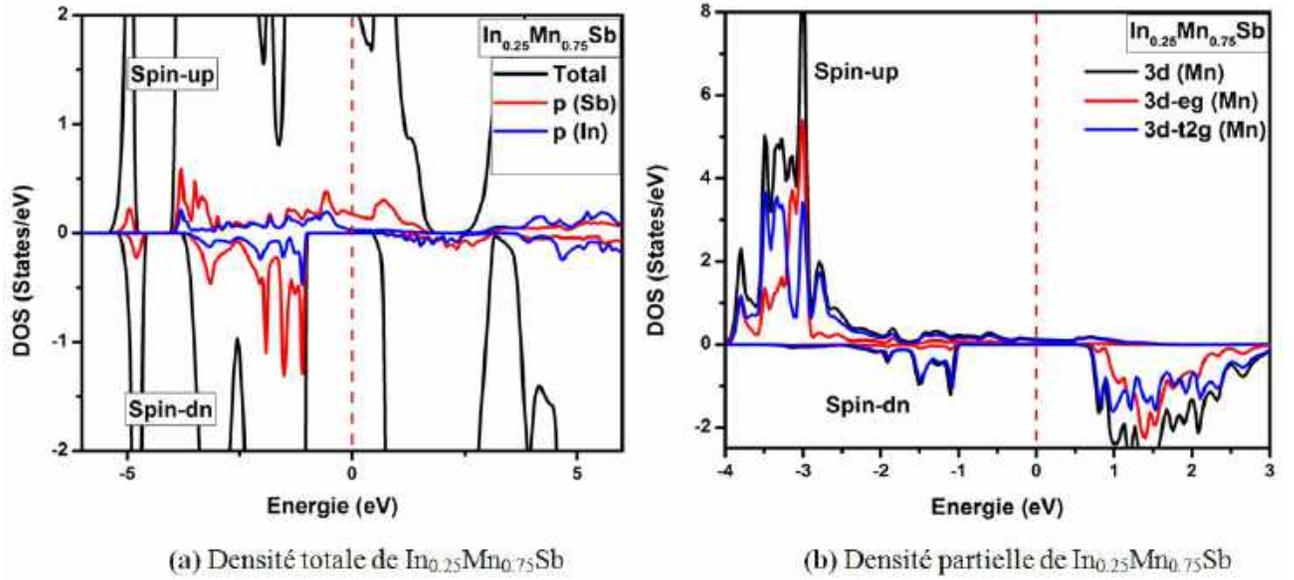


Figure 4-10 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (ligne rouge pointillée verticale).

Les densités (TDOS) et (PDOS) de  $InSb$ ,  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ , et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  sont démontrés dans Figures.(4-7)(4-10),respectivement. Pour  $InSb$ , les états spin-up et spin-down sont les mêmes avec un caractère semiconducteur, ce composé est de type non magnétique, et exposé sur la Fig.(4-7). D'autre part, les Figures.(4-8) à (4-10) présentent le TDOS et PDOS de  $In_{1-x}Mn_xSb$  pour toutes les concentrations avec différentes polarisation de spin (spin-up et spin-dn), causée par la différence d'hybridation  $p - d$  entre le  $Sb p$  et les états  $3d Mn$  autour du niveau de Fermi pour deux directions. Les états de spin minoritaires (pour toutes les compositions) montrent un gap autour du niveau de Fermi, et donc Les alliages  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$  sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100% selon l'expression suivante [27] :

$$P = \frac{N_{E_F}^{\uparrow} - N_{E_F}^{\downarrow}}{N_{E_F}^{\uparrow} + N_{E_F}^{\downarrow}} 100\% \quad (4.3)$$

P est la polarisation de spin, où  $N_{E_F}^{\uparrow}$  et  $N_{E_F}^{\downarrow}$  sont les densités d'états du spin-up et spin-dn autour du niveau de Fermi, respectivement. On observe que la partie supérieure des bandes de valence est principalement composé d'état  $3d$  de  $Mn$  partiellement occupés, tandis que la partie la plus basse des bandes de conduction est contrôlée par  $3d$  de  $Mn$  inoccupés, qui sont supérieurs au Niveau Fermi  $E_F$ .

### 4.3.2.2 Propriétés magnétiques :

En fin, le tableau (4-3) présente les moments magnétiques locaux et totaux de  $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$  et  $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ . Nous avons calculé les moments magnétiques totaux et locaux des atomes de  $Mn$ ,  $In$  et  $Sb$ , et au niveau de la région interstitielle pour les structures  $In_{1-x}Mn_xSb$  afin d'obtenir les détails de l'échange  $p-d$  système sur les propriétés magnétiques. Les résultats montrent que le moment magnétique total pour tous les composés est de  $4\mu_B$ , dominé par le moment magnétique local de l'Atome de  $Mn$ . Les états  $3dMn$  de spin majoritaire, qui sont partiellement rempli de cinq électrons, provoque un moment magnétique total de  $4\mu_B$ . D'autre part, le moment magnétique prédit de l'atome de  $Mn$  est réduit en dessous de  $4\mu_B$  et des mineurs moments magnétiques locaux sont induits au niveau de  $In$ ,  $Sb$  et dans les régions interstitielles en raison de l'interaction d'échange  $p-d$  entre le niveau  $Sbp$  et  $3dMn$ . Le tableau (4-3) montre que nos résultats ont amélioré par rapport aux résultats de Verma et al.[20] Il indique également que pour toutes les compositions de  $In_{1-x}Mn_xSb$ , non seulement les moments magnétiques du  $Mn$  et du  $Sb$  mais aussi que  $Mn$  et  $In$  ont des signes opposés, indiquant une interaction antiferromagnétique entre  $Mn$  et  $Sb$  et entre  $Mn$  et  $In$ .

| Composé                | Total( $\mu_B$ )         | $In(\mu_B)$         | $Mn(\mu_B)$         | $Sb(\mu_B)$          | Interstitiel( $\mu_B$ ) |
|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ | 4, 4.00975 <sup>c</sup>  | 0.01781,            | 3.86920,            | -0.05002,            | 0.26823,                |
|                        |                          | 0.0049 <sup>c</sup> | 3.8074 <sup>c</sup> | -0.0087 <sup>c</sup> | 0.7994 <sup>c</sup>     |
| $In_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ | 4, 4.001475 <sup>c</sup> | 0.02340,            | 4.01154,            | -0.35069,            | 0.76202,                |
|                        |                          | 0.0195 <sup>c</sup> | 3.7579 <sup>c</sup> | -0.0106 <sup>c</sup> | 1.6796 <sup>c</sup>     |
| $In_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ | 4, 4.00185 <sup>c</sup>  | 0.06886,            | 3.94111,            | -0.10514,            | 0.71483,                |
|                        |                          | 0.0405 <sup>c</sup> | 3.7131 <sup>c</sup> | -0.0768 <sup>c</sup> | 2.7009 <sup>c</sup>     |

Tableau 4-3 : Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr  $\mu_B$ ) pour  $In_{1-x}Mn_xSb$  pour  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  .

## 4.4 InSb dopé par le chrome (Cr) :

### 4.4.1 Propriétés structurales :

En 1951, Liu et Peretti signalèrent pour la première fois le composé  $InSb$  [28], un an plus tard, Welker s'intéressait à l'étude des propriétés semi-conductrices des composés III - V. Il a souligné qu' InSb semblait avoir une petite bande interdite directe et une très grande mobilité électronique [29]. Nous avons créé une supercellule de 16 atomes (8 atomes pour Indium (In) et 8 pour Antimonide (Sb)), nous avons substitué un, deux, quatre, six et sept atomes de chrome (Cr) sur les sites Indium (In) pour créer la structure,  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ ,  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  et

$In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$  de concentration  $x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $0.875$ , respectivement. Toutes les structures ont une structure cubique dans le groupe d'espace F-43m ( $n^{\circ} 216$ ) (Blende de zinc), la structure cristalline pour toutes les concentrations est présentée à la figure 4-11

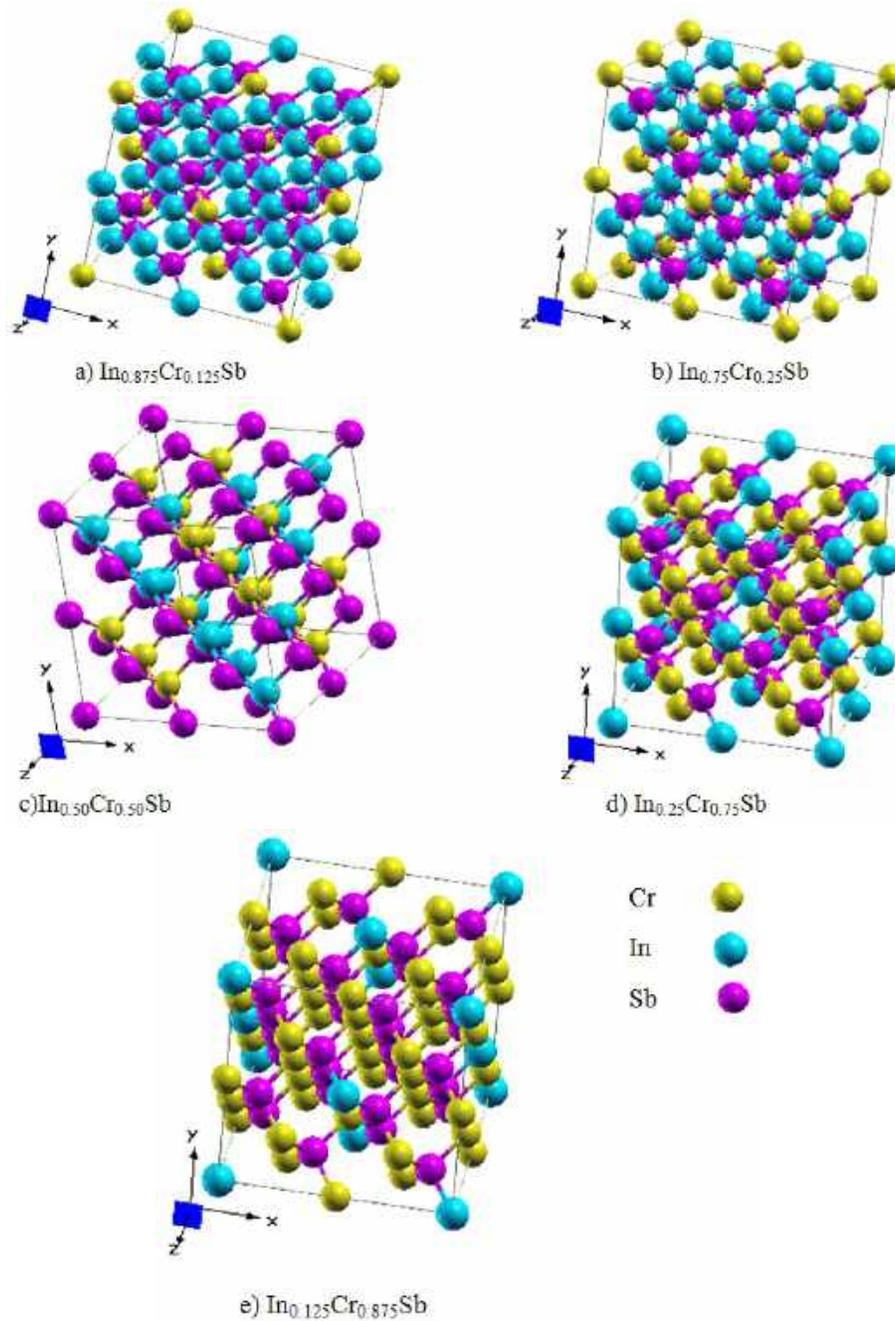


Figure 4-11 :Structure cristalline de a)  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ , b)  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ , c)  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$  d)  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  et e)  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$  .

Après optimisation de toutes les structures de  $In_{1-x}Cr_xSb$  avec  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$  et 1. Nous avons calculer les énergies totales en fonction des volumes de cellules unitaires et ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [17] pour estimer les propriétés de l'état fondamental, telles que la constante du réseau d'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Les paramètres structuraux étudiés de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour diverses concentrations sont résumés dans le tableau 4-4, ainsi que et données expérimentales.

| Composé                  | $a$ (Å)          | $B$ (GPa)   | $B'$       | Méthode       |
|--------------------------|------------------|-------------|------------|---------------|
| Notre travail            |                  |             |            | GGA-WC        |
| $InSb$                   | 6.5554           | 42.4612     | 4.0525     |               |
| $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ | 6.4782           | 44.0679     | 5.1821     |               |
| $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$   | 6.4262           | 46.3885     | 5.4040     |               |
| $In_{0.5}Cr_{0.5}Sb$     | 6.3163           | 49.2861     | 5.1639     |               |
| $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$   | 6.1888           | 52.6752     | 4.9869     |               |
| $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ | 6.1208           | 55.0287     | 4.2422     |               |
| $CrSb$                   | 6.0305           | 59.8421     | 4.6151     |               |
| Autre calculs            |                  |             |            |               |
| $InSb$                   | 6.464, 6.36 [29] |             |            |               |
|                          | 6.479 [17]       |             |            |               |
|                          | 6.643 [30]       |             |            |               |
|                          | 6.629 [18]       | 37.368 [18] | 4.452 [18] | GGA-PBE       |
|                          | 6.47937[19]      |             |            | Expérimentale |
|                          | 6.49[31]         |             |            | Expérimentale |
| $CrSb$                   | 6.148 [20]       | 48.88 [20]  | 3.88 [20]  | GGA           |
|                          | 5.961[20]        | 60.11[20]   | 3.82 [20]  | LDA           |
|                          | 6.14, 6.15[32]   |             |            | GGA           |
|                          | 6.14 [33]        |             |            | LDA           |
|                          | 6.1418 [34]      | 48.09       | 5.1        | GGA           |

Tableau 4-4 :Paramètre de réseau ( $a$ ), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivé ( $B'$ ) pour InSb et  $In_{1-x}Cr_xSb$  à des concentrations  $x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$  et 1.

La figure 4-12 montre la variation de la constante de réseau  $a$  en fonction de la concentration ( $x$ ) pour  $In_{1-x}Cr_xSb$ . La loi de Vegard prédit la relation linéaire entre la constante de réseau et la concentration de dopant  $x$  [30] :

$$a(x) = 6.5554 - 0.5249x \quad (4.4)$$

Mais la relation quadratique est largement utilisée à la fois expérimentale et théorique. Nous avons obtenu l'équation d'ajustement pour  $In_{1-x}Cr_xSb$  :

$$a(x) = 6.54323 - 0.41529x - 0.08767x^2 \quad (4.5)$$

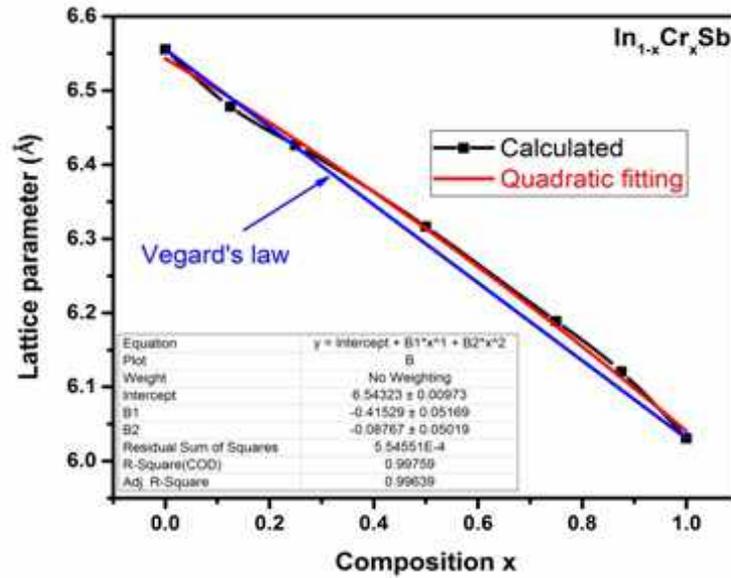


Figure 4-12 : la variation de la constante de réseau  $a$  en fonction de la concentration ( $x$ )  $In_{1-x}Cr_xSb$ .

La stabilité thermodynamique et la synthèse des alliages sont déterminées par l'énergie de formation [21, 22]. L'énergie de formation ou l'enthalpie standard de formation d'un composé chimique est la différence d'enthalpie impliquée dans la formation d'une mole de ce composé à partir de corps simples et purs pris à l'état standard. Pour prouver la stabilité de phase des structures  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ ,  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  et  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ , nous avons calculé les énergies de formation en utilisant la formule suivante [23, 24] :

$$E_f = E_{In_{1-x}Cr_xSb}^{total} - [E_{Sb}^{bulk} + xE_{Cr}^{bulk} + (1-x)E_{In}^{bulk}] \quad (4.6)$$

Où  $E_{In_{1-x}Cr_xSb}^{total}$  est l'énergie totale par atome de  $In_{1-x}Cr_xSb$  et  $x$  est la concentration de  $Cr$  dans la supercellule. Les  $E_{Sb}^{bulk}$ ,  $E_{Cr}^{bulk}$  et  $E_{In}^{bulk}$  sont les énergies totales par atome de  $Sb$ ,  $Cr$  et  $In$ , respectivement. Nos valeurs calculées d'énergie de formation pour

les alliages ternaires sont  $-1,35$ ,  $-1,04$ ,  $-1,18$ ,  $-1,98$  et  $-0,84$  eV pour  $In_{0,875}Cr_{0,125}Sb$ ,  $In_{0,75}Cr_{0,25}Sb$ ,  $In_{0,50}Cr_{0,50}Sb$ ,  $In_{0,25}Cr_{0,75}Sb$  et  $In_{0,125}Cr_{0,875}Sb$ , respectivement. En conséquence, les valeurs négatives des énergies de formation signifient que les alliages ternaires  $In_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0,125, 0,25, 0,50, 0,75$  et  $0,875$ ) sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés dans des conditions normales.

#### 4.4.2 Propriétés électroniques et magnétique :

Dans cette section, nous avons calculé les structures des bandes électroniques, les densités d'états totales et partielles pour  $In_{1-x}Cr_xSb$  avec différentes concentrations  $x$  ( $x = 0, 0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 0,875$  et  $1$ ) en utilisant GGA-WC [10] avec les approches modifiées de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran-Blaha[13]. La structure de bande polarisée en spin de l'alliage  $In_{1-x}Cr_xSb$  est illustrée aux figures.4-13, 4-14, 4-15, 4-16, 4-17 et 4-18 pour les concentrations  $0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 0,875$  et  $1$ , respectivement, avec l'approche TB-mBJ. Nous remarquons que les bandes à spin majoritaire sont métalliques. Pour le spin minoritaire on remarque deux gaps, le gap ferromagnétique demi-métallique (GHMF) et le gap demi-métallique, GHMF est la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) tandis que GHM est la plus petite énergie entre le minimum de l'énergie de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur maximale de l'énergie de la bande de valence [25, 26].

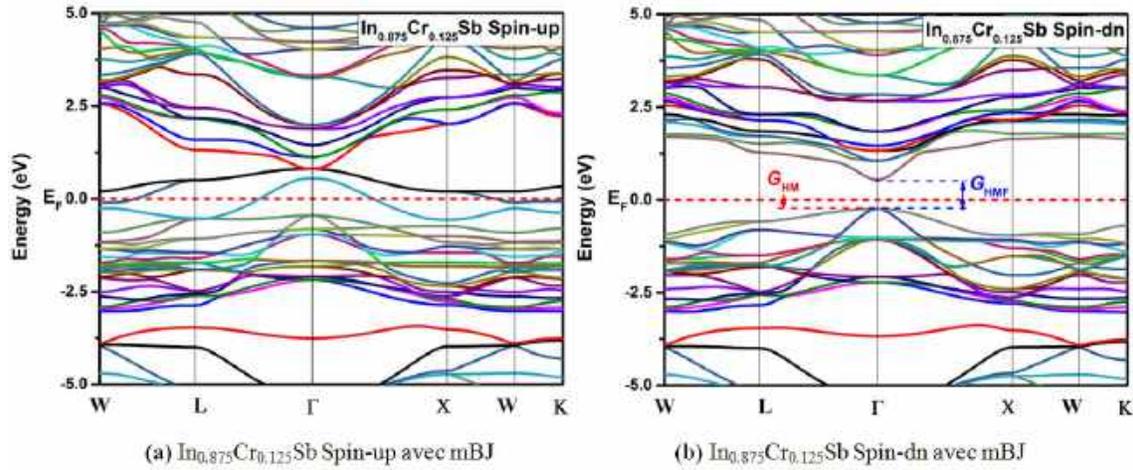


Figure 4-13 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0,875}Cr_{0,125}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) .

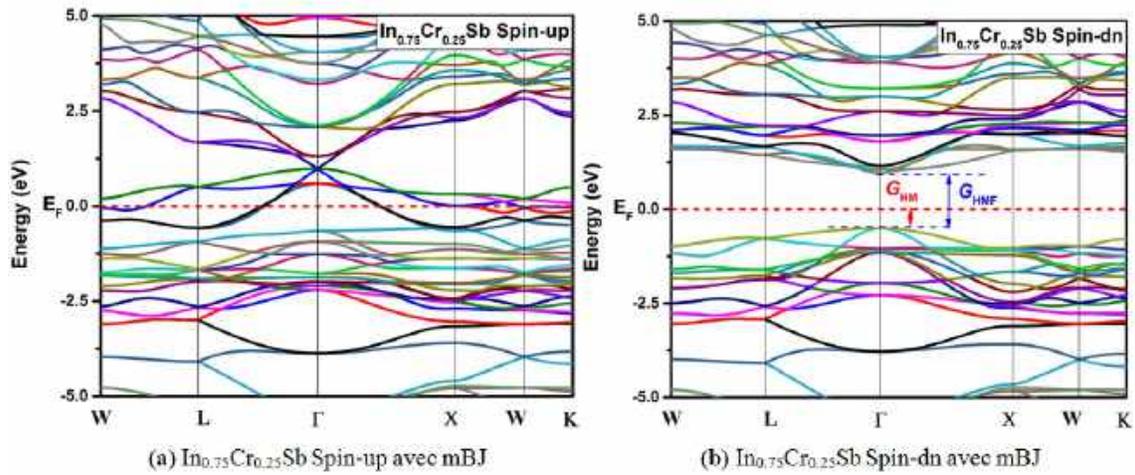


Figure 4-14 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) .

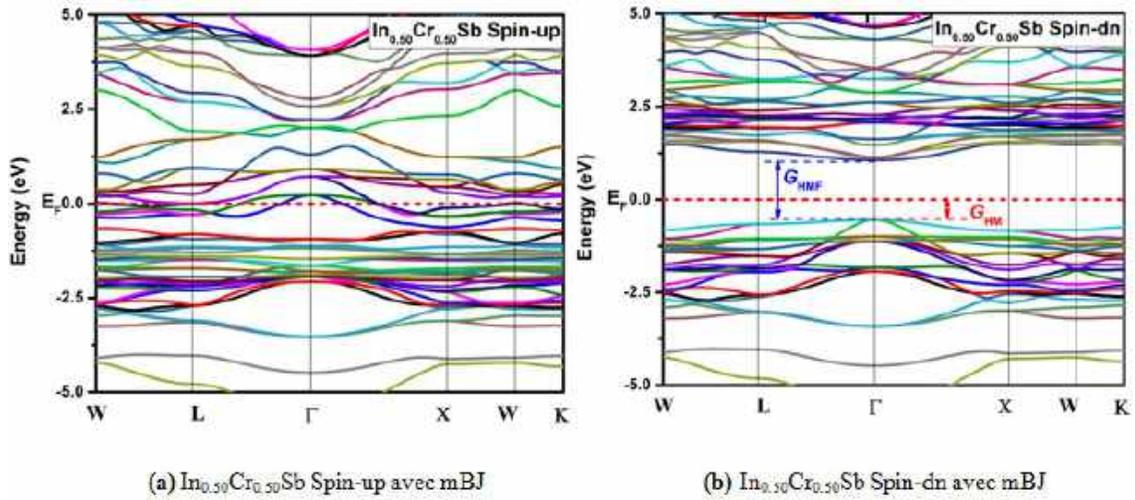


Figure 4-15 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $\text{In}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Sb}$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) .

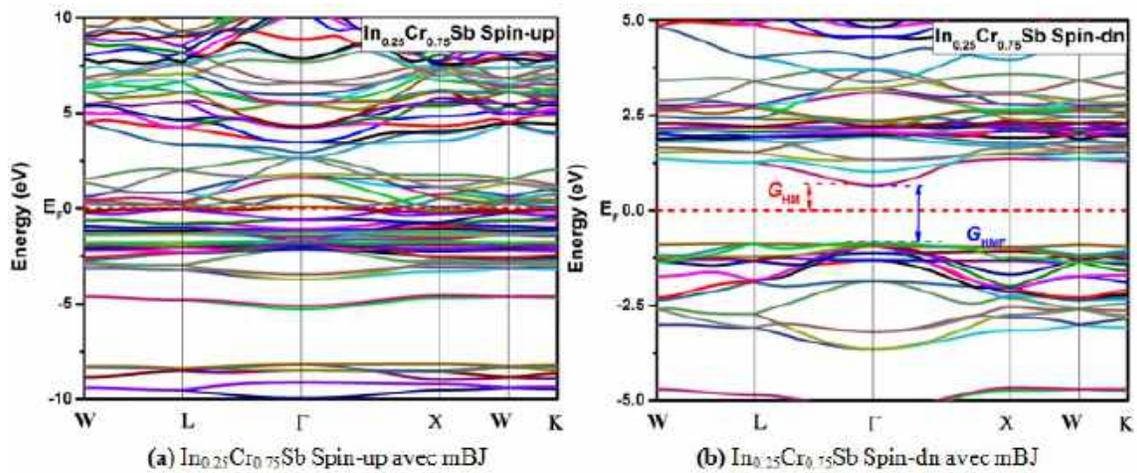


Figure 4-16 : Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $\text{In}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale) .

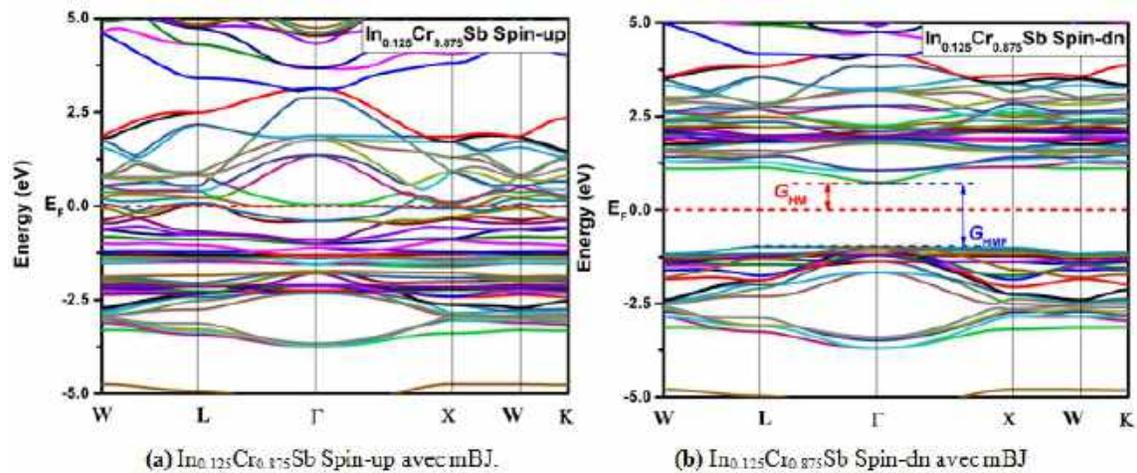


Figure 4-17 : Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $\text{In}_{0.125}\text{Cr}_{0.875}\text{Sb}$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

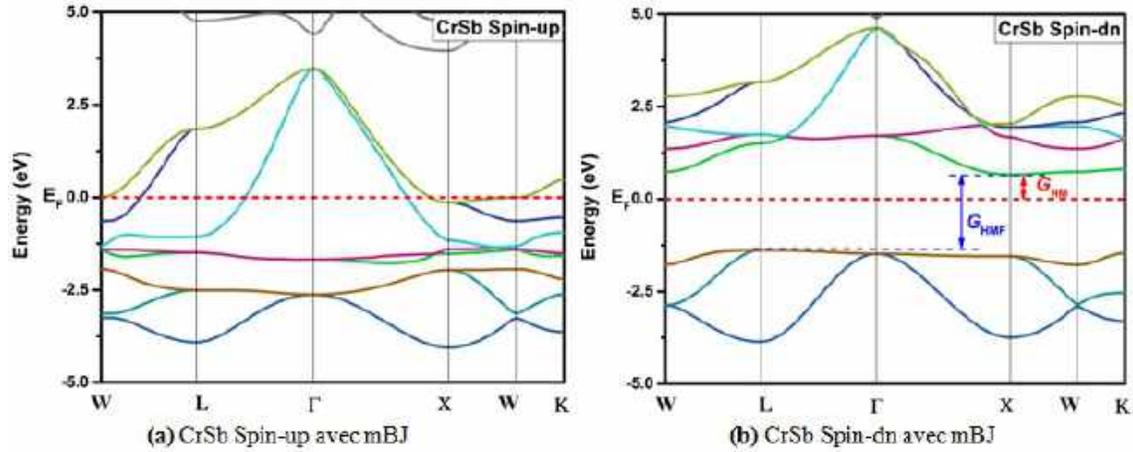


Figure 4-18 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $CrSb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

Le tableau 4-5 illustre le gap direct calculé ( $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ ) et les gaps  $InSb$ , HMF ( $G_{HMF}$ ) et HM ( $G_{HM}$ ) de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour de toutes les compositions (x), en utilisant les potentiels d'échange TB-mBJ, associés à d'autres données expérimentales et théoriques. Les figures 4-13, 4-14, 4-15, 4-16 et 4-17 montre que toutes les structures  $In_{1-x}Cr_xSb$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $0.875$ ) ont un gap ferromagnétique demi-métallique direct  $G_{HMF}$  au point de haute symétrie  $\Gamma$ , et présentent un gap  $G_{HM}$  de 0.23959, 0.50306, 0.54445, 0.65211 et 0.74143 pour  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ ,  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  et  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ , respectivement. Les valeurs non nulles des gaps demi-métallique ( $G_{HM}$ ) pour ces alliages ternaires ZB démontrent qu'il s'agit de véritables ferromagnétiques demi-métalliques et qu'ils sont donc des matériaux prometteurs pour l'emploi dans les applications de spintronique. Bien que la figure 4-18 montre que le binaire  $CrSb$  affiche un gap ferromagnétique demi-métallique indirect au point LX de haute symétrie de 2.0482 eV et un gap demi-métallique de 0.65959 eV, ces résultats sont confrontés à d'autres travaux [34, 36] et montrer un bon accord.

A notre connaissance, le GGA-WC-TB-mBJ donne des résultats plus proches de l'expérimental [37] par rapport à mBJ + U et LDA qui sous-estiment le gap pour les semi-conducteurs [11]. Le comportement métallique ou semi-conducteur et la source ferromagnétique d'un alliage sont illustrés par les densités d'états (DOS) proches du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Donc, nous avons également calculé, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) polarisé en spin de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour différente composition (x).

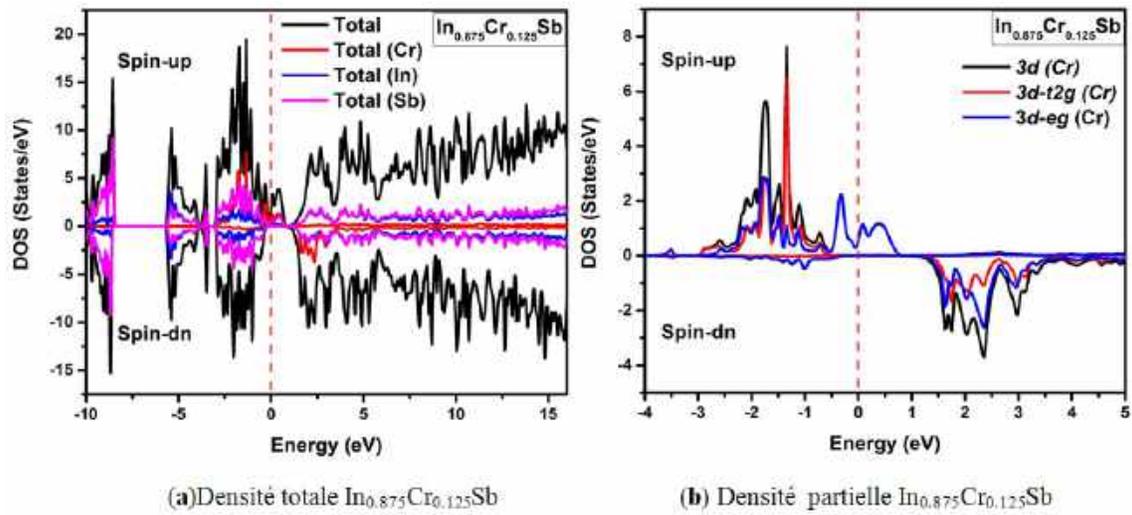


Figure 4-19 : Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

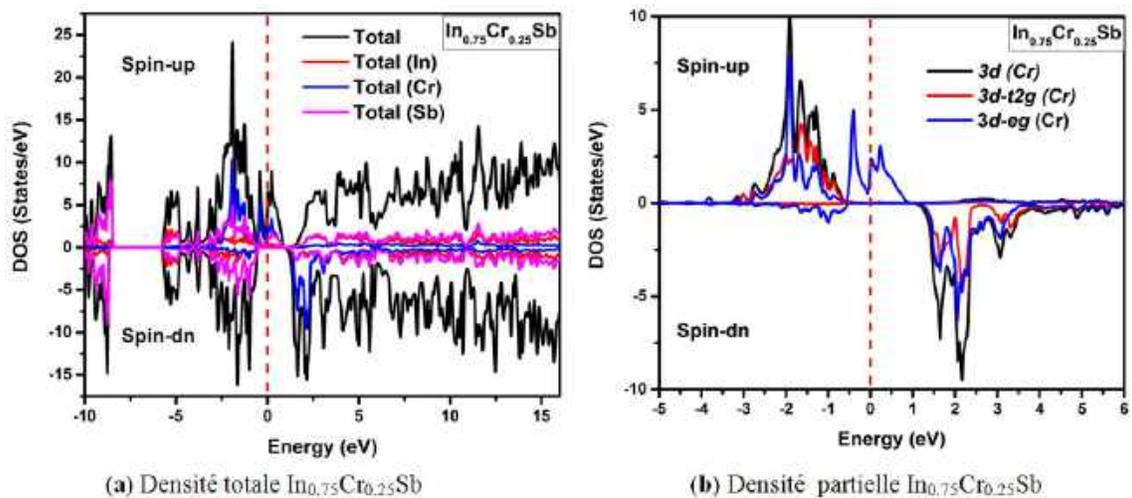


Figure 4-20 : Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

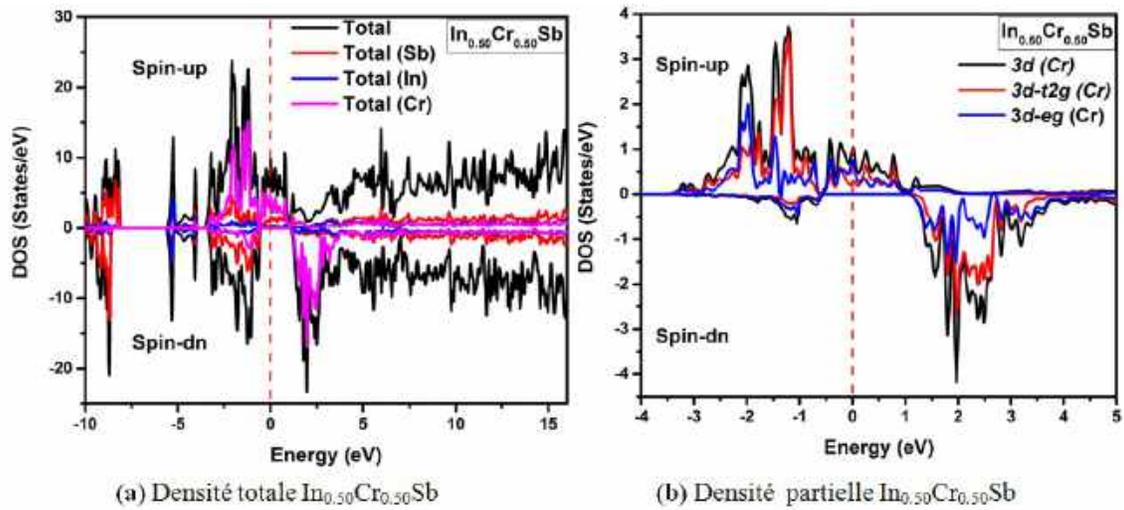


Figure 4-21 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$  polarisées en spin Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale) .

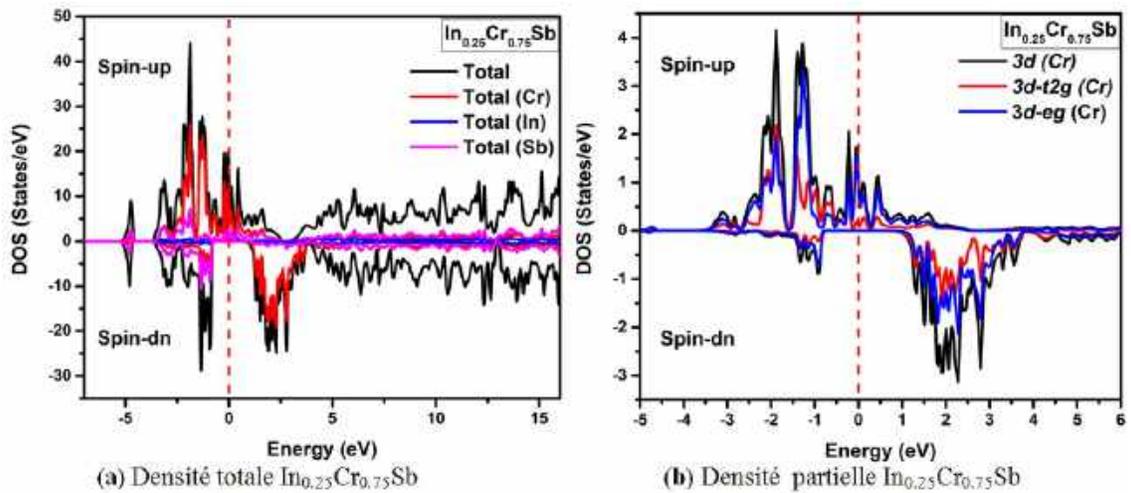


Figure 4-22 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$  polarisées en spin Le niveau de Fermi est mis à zéro.(Ligne rouge pointillée verticale) .

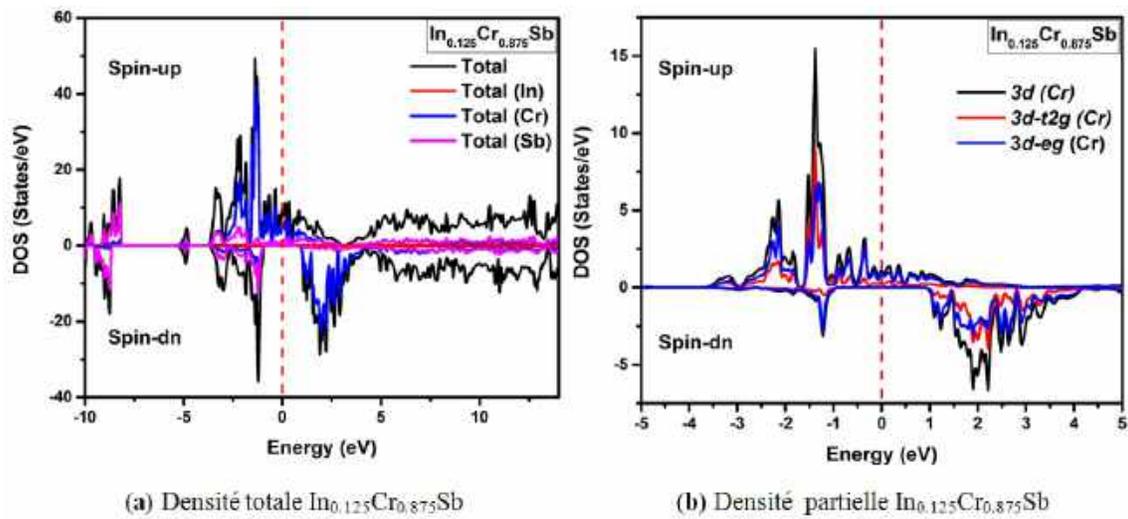


Figure 4-23 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

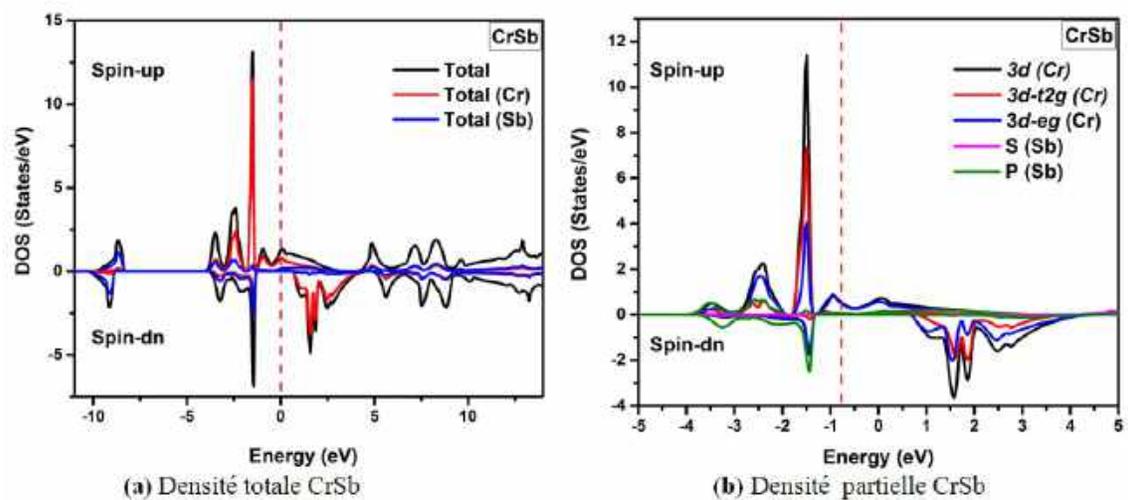


Figure 4-24 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $CrSb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) polarisé en spin de  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ ,  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,  $In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ ,  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$  et  $CrSb$  sont respectivement illustrées dans les figures 4-19, 4-20, 4-21, 4-22, 4-23 et 4-24.

La figure 4-24 présente les polarisations de spin (TDOS) et (PDOS) pour une concentration  $x=1$  (c'est-à-dire  $CrSb$ ). Tandis que les états de spin minoritaires pour la concentration  $x = 0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 0,875$  et  $1$ , indiquent un gap autour du niveau de Fermi. Les alliages ternaires Zinc blende,  $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ ,  $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ ,

$In_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ ,  $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ ,  $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$  et le binaire  $CrSb$  sont des ferromagnétiques demi-métalliques dont la polarisation de spin est de 100 % en appliquant la relation précédente (4.3) [23] :

| Composé                  | $G_{HMF}(eV)$ | $G_{HM}(eV)$ | $E^{\Gamma-\Gamma}(eV)$            | Méthode            | Comportement |
|--------------------------|---------------|--------------|------------------------------------|--------------------|--------------|
| Notre Travail            |               |              |                                    | GGA-WC             |              |
| $InSb$                   |               |              | 0.3216                             |                    |              |
| $In_{0.875}Cr_{0.125}Sb$ | 0.78265       | 0.23959      |                                    |                    | HMF          |
| $In_{0.75}Cr_{0.25}Sb$   | 1.46795       | 0.50306      |                                    |                    | HMF          |
| $In_{0.5}Cr_{0.5}Sb$     | 1.60937       | 0.54445      |                                    |                    | HMF          |
| $In_{0.25}Cr_{0.75}Sb$   | 1.58605       | 0.65211      |                                    |                    | HMF          |
| $In_{0.125}Cr_{0.875}Sb$ | 1.73282       | 0.74143      |                                    |                    | HMF          |
| $CrSb$                   | 2.0482        | 0.65959      |                                    |                    | HMF          |
| Autre calcul             |               |              |                                    |                    |              |
| $InSb$                   |               |              | 0.23, 0.2169,<br>0.1947, 0.17 [38] | Expérimentale      |              |
|                          |               |              | 0.24 [37]                          | Expérimentale      |              |
|                          |               |              | 0.24 [35]                          | GGA-PBE-<br>TB-mBJ |              |
|                          |               |              | 0.24 [17]                          | GGA-WC             |              |
| $CrSb$                   | 1.85 [20]     |              |                                    | GGA                |              |
|                          | 2.15 [20]     | 1.08 [20]    |                                    | EV-GGA             |              |
|                          | 1.538[39]     | 0.615[39]    |                                    | LSDA               |              |
|                          | 1.641 [40]    | 0.774 [40]   |                                    | GGA-PBE96          |              |

Tableau 4-5 : Gap ferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$ .

| Composé                                       | Total ( $\mu B$ ) | Total par Cr ( $\mu B$ ) | Cr ( $\mu B$ ) | In ( $\mu B$ ) | Sb ( $\mu B$ ) | Interstitial ( $\mu B$ ) |
|---|-------------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| <i>InSb</i>                                   | 0                 | 0                        | -              | 0              | 0              | 0                        |
| <i>In<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>Sb</i> | 3.00              | 3.00                     | 3.51576        | 0.00431        | -0.06609       | -0.01084                 |
| <i>In<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb</i>   | 6.00              | 3.00                     | 3.46496        | 0.00908        | -0.12588       | 0.02272                  |
| <i>In<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb</i>     | 12.00             | 3.00                     | 3.40431        | 0.00726        | -0.20434       | 0.06719                  |
| <i>In<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb</i>   | 18.00             | 3.00                     | 3.30620        | 0.01247        | -0.28498       | 0.41812                  |
| <i>In<sub>0.125</sub>Cr<sub>0.875</sub>Sb</i> | 21.00             | 3.00                     | 3.29897        | 0.01897        | -0.30921       | 0.50971                  |
| <i>CrSb</i>                                   | 3.00              | 3.00                     | 3.23352        | -              | -0.33503       | 0.10157                  |
| Autre calcul                                  |                   |                          |                |                |                |                          |
| <i>InSb</i>                                   |                   | 2.983 [20]               | 3.078 [20]     | -              | -0.291[20]     |                          |
|   |                   | 3.00 [34]                |                |                |                |                          |
|   |                   | 3.00 [39]                |                |                |                |                          |
|   |                   | 3.00 [40]                |                |                |                |                          |

Tableau 4-6 : Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr  $\mu B$ ) pour  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$  et 1.

| Composé                                       | $\Delta_x^c(pd)(eV)$ | $\Delta_x^v(pd)(eV)$ | $N_0\alpha$ | $N_0\beta$ |
|---|----------------------|----------------------|-------------|------------|
| <i>InSb</i>                                   | 0                    | 0                    | -           | -          |
| <i>In<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>Sb</i> | -0.26892             | -1.05157             | -1.43424    | -5.60837   |
| <i>In<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Sb</i>   | -0.01962             | -1.48727             | -0.05232    | -3.96605   |
| <i>In<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Sb</i>     | -0.80852             | -2.61120             | -1.07802    | -3.48160   |
| <i>In<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Sb</i>   | -2.00439             | -3.59044             | -1.78168    | -3.19150   |
| <i>In<sub>0.125</sub>Cr<sub>0.875</sub>Sb</i> | -2.35033             | -4.10278             | -1.79074    | -3.12592   |
| <i>CrSb</i>                                   | -3.30011             | -4.86930             | -2.20007    | -3.24620   |

Tableau 4-7 : Les calculs de splitting de spin des bandes de valence et de conduction  $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  et  $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  et les constantes  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  pour  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875$  et 1.

Le tableau 4-6 présente les moments magnétiques totaux et locaux de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour différentes compositions  $x$ , pour expliquer les détails des conséquences du phénomène d'échange  $p - d$  sur le comportement magnétique. Nous avons calculé les

moments magnétiques totaux et locaux des atomes de Cr, In et Sb ainsi que les sites interstitiels dans les structures  $In_{1-x}Cr_xSb$ . Les résultats montrent que le moment magnétique total pour chaque composé était d'environ  $3\mu B$ . Les états  $3d$  (Cr) de spin de majorité, partiellement remplis de quatre électrons, provoquent un moment magnétique total de  $3\mu B$  et mineurs moments magnétiques locaux sont induits à In, Sb, et les sites interstitiels à cause de l'interaction d'échange  $p-d$  entre les niveaux  $p$  (Sb) et  $3d$  (Cr). Les résultats indiquent également que, pour  $In_{1-x}Cr_xSb$  à toutes les compositions, sauf  $x = 0$  (InSb) les moments magnétiques des atomes entre Cr et Sb et entre Sb et In ont des signes opposés, signifie que l'interaction est antiferromagnétique entre Cr et Sb et entre Sb et In. Cela signifie que l'interaction d'échange entre les atomes de Cr-Sb et de Sb-In conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. Le moment magnétique total et le moment magnétique local de Cr pour le binaire CrSb sont comparés à d'autres résultats [34, 36, 38, 41]. Nous remarquons que le moment magnétique total de  $In_{1-x}Cr_xSb$  pour une différente composition est presque le même que le moment magnétique du chrome qui conclut que l'atome de chrome est à l'origine du magnétisme.

Nous avons également calculé des paramètres importants en fonction de structures de bande telles que l'écart d'échange  $p-d$   $\Delta_x^\nu(pd) = E_\nu^\downarrow - E_\nu^\uparrow$  et  $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  et les constantes d'échange  $s-d$   $N_0\alpha$  (bande de conduction) et la constante d'échange  $p-d$   $N_0\beta$  (bande de valence). Les deux facteurs  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  sont calculés à l'aide de la théorie du champ moyen, son expression est la suivante [42, 43] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle s \rangle} \quad (4.7)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_\nu}{x\langle s \rangle} \quad (4.8)$$

Le tableau 4-7 présente les constantes d'écart d'échange  $p-d$  et les constantes d'échange calculées. Les valeurs négatives  $\Delta_x^\nu(pd)$ , sont -1,05157, -1,48727, -2,61120, -3,59044, -4,111422 et -4,86930 eV, respectivement pour  $x = 0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 0,875$  et 1. Ce qui signifie que le potentiel effectif pour le spin minoritaire est plus attractif que pour le spin majoritaire, nous avons également trouvé une valeur négative de  $N_0\beta$  pour toutes les concentrations de  $In_{1-x}Cr_xSb$ , sauf que  $x = 0$ , nous pouvons en conclure que l'interaction d'échange  $p-d$  est antiferromagnétique pour ces alliages ternaires ZB  $In_{1-x}Cr_xSb$  sauf (InSb).

## 4.5 InSb dopé par le Titane (Ti) et le Vanadium (V) :

### 4.5.1 Propriétés structurales :

Nous avons créé une supercellule de 16 atomes (8 atomes pour Indium (In) et 8 atomes pour Antimonide (Sb)), nous avons substitué quatre atomes de Titane (Ti) sur les sites Indium (In) pour créer la structure,  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ , de même pour la structure  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ . Les deux structures ont une structure cubique dans le groupe d'espace F-43m ( $n^{\circ}$  216) (Zinc de Blende). Nous avons calculé les énergies totales en fonction des volumes de cellules unitaires et ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [17] pour prédire les propriétés structurales, telles que le paramètre réseau d'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Les paramètres structuraux étudiés de  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  sont illustrés dans le tableau 4-8.

| Composé                | $a(\text{Å})$ | $B(GPa)$ | $B'$   | Méthode |
|------------------------|---------------|----------|--------|---------|
| Notre Travail          |               |          |        | GGA-WC  |
| $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ | 6.5554        | 42.4612  | 4.0525 |         |
| $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  | 6.4782        | 44.0679  | 5.1821 |         |

Tableau 4-8 : Paramètre de réseau ( $a$ ), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .

### 4.5.2 Propriétés électroniques et magnétique :

Concernant, les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures des bandes électroniques, les densités d'états totales et partielles pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  en utilisant l'énergie de corrélation de GGA-WC [10] avec les approches modifiées de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran-Blaha [13]. La structure de bande polarisée en spin de l'alliage  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  est illustrée respectivement, aux figures 4-25 et 4-26. Le tableau 4-9 affiche les valeurs des gaps ferromagnétiques demi-métalliques ( $G_{HMF}$ ) et les gaps demi-métalliques ( $G_{HM}$ ) pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ . Les figures 4-27 et 4-28 montrent respectivement les densités totales et partielles pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .

| Composé                | $G_{HMF}(eV)$ | $G_{HM}(eV)$ | $E^{\Gamma-\Gamma}(eV)$ | Méthode | Comportement |
|------------------------|---------------|--------------|-------------------------|---------|--------------|
| Notre travail          |               |              |                         | GGA-WC  |              |
| <i>InSb</i>            |               |              | 0.3216                  |         |              |
| $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ | 0.78265       | 0.23959      |                         |         | HMF          |
| $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  | 1.20742       | 0.13575      |                         |         | HMF          |

Tableau 4-9 :Gap ferromagnétique demi-métallique ( $G_{HMF}$ ) et gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) de  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .

| Composé                | Total( $\mu B$ ) | Total par Cr/V( $\mu B$ ) | Cr/V( $\mu B$ ) | In( $\mu B$ ) | Sb( $\mu B$ ) | Interstitial ( $\mu B$ ) |
|------------------------|------------------|---------------------------|-----------------|---------------|---------------|--------------------------|
| <i>InSb</i>            | 0                | 0                         | -               | 0             | 0             | 0                        |
| $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$ | 12.00            | 3.00                      | 3.32511         | 0.00431       | -0.12561      | -0.01084                 |
| $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  | 8.00             | 2.00                      | 1.97471         | 0.01856       | -0.15922      | 0.49618                  |

Tableau 4-10 :Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton Bohr  $\mu B$ ) pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  et  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$ .

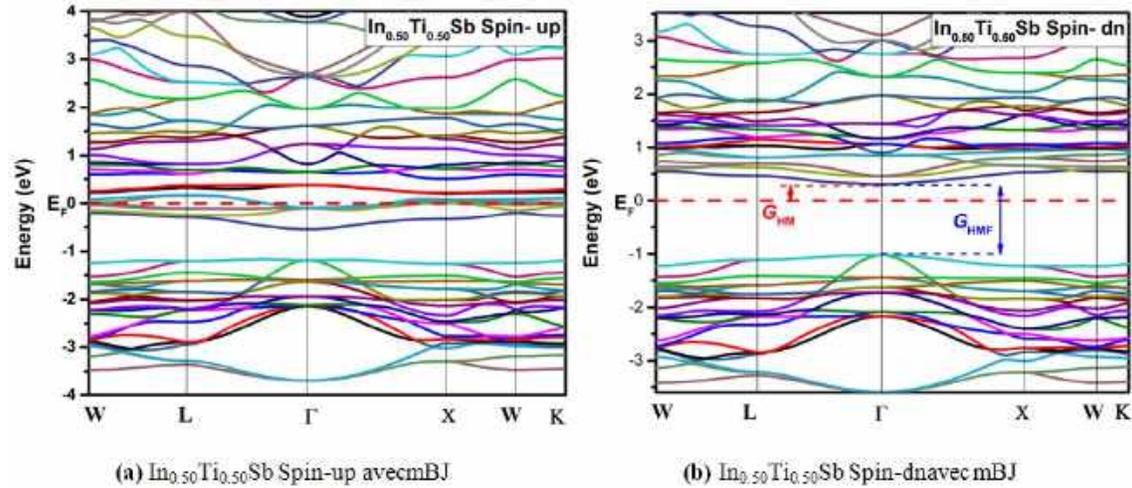


Figure 4-25 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

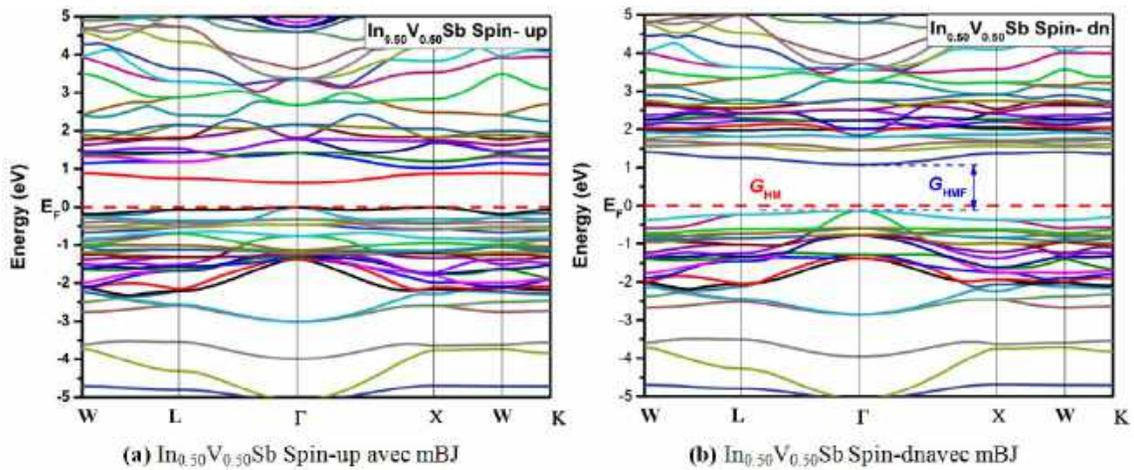


Figure 4-26 :Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  : (a) spin majoritaire (up) et (b) spin minoritaire (dn). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

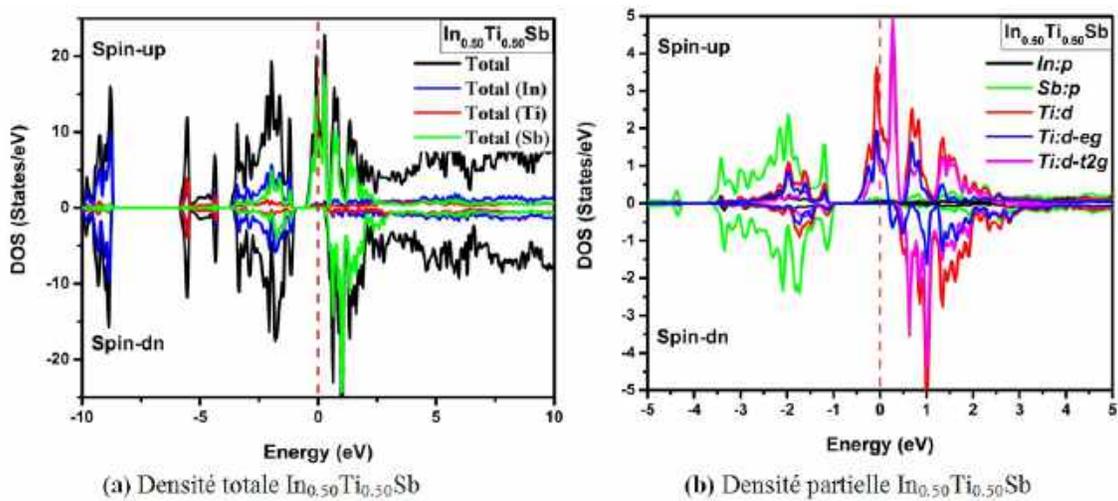


Figure 4-27 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.50}Ti_{0.50}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

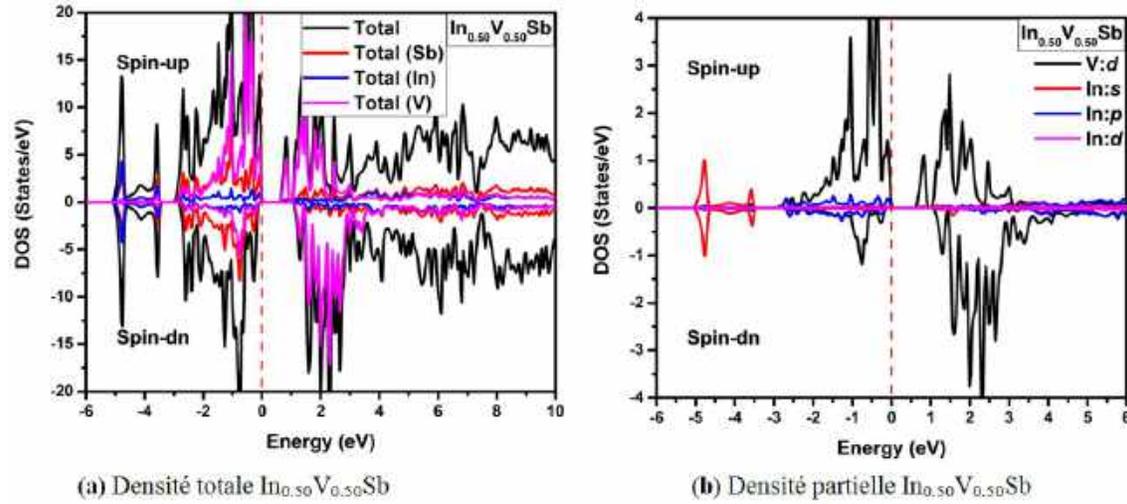


Figure 4-28 :Densités d'états a) totale b) partielle de  $In_{0.50}V_{0.50}Sb$  polarisées en spin. Le niveau de Fermi est mis à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

### Conclusion

Dans cette étude, nous avons utilisé les calculs du premier principe pour prédire les propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages  $In_{1-x}Mn_xSb$ ,  $In_{1-x}Cr_xSb$ ,  $In_{1-x}Ti_xSb$  et  $In_{1-x}V_xSb$ , pour différentes concentrations. Nous avons exploité l'énergie d'échange et de corrélation GGA-WC et l'approximation améliorée de TB-mBJ. L'énergie de formation calculée indique que les composés  $In_{1-x}Mn_xSb$  et  $In_{1-x}Cr_xSb$  (pour toutes les compositions) sont thermodynamiquement stables et peut être synthétisé. La constante de réseau calculée et le gap pour InSb sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Le calcul la structure de bande et de la densité d'états détermine le comportement demi-métallique de  $In_{1-x}TM_xSb$  (TM=Mn, Cr, Ti et V) pour toutes les concentrations.

Par conséquent, les alliages ternaires  $In_{1-x}Mn_xSb$ ,  $In_{1-x}Cr_xSb$ ,  $In_{1-x}Ti_xSb$  et  $In_{1-x}V_xSb$  sont des candidats appropriés pour les applications possibles dans le domaine spintronique. À notre connaissance, il n'existe aucune études théoriques ou expérimentales sur les matériaux  $In_{1-x}Cr_xSb$  et nous espérons donc que nos résultats peuvent servir de référence pour les études théoriques et expérimentales dans le futur.

# Bibliographie

- [1] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Nature* 117, 264(1926).
- [2] J. Barnaś, A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1058 (1998).
- [3] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* 63,1849(1989).
- [4] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* 47,49(2018).
- [5] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tadjer, *J. Computat. Electron.* 16, 542(2017).
- [6] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, J.P. Araújo, *J. Computat. Electron.* 17, 909 (2018).
- [7] G. Rahman, S. Cho, S.C. Hong, *Phys. Status Solidi B* 244, 4435 (2007).
- [8] H. Ohno, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 110 (1999).
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [10] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [11] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401(2009).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71 (2002).
- [13] O. Yassin, *Optik Int. J. Light Electron. Opt.* 127,1817 (2016).
- [14] N.N. Anua, R. Ahmed, A. Shaari, M.A. Saeed, B.U. Haq, S. Goumri-Said, *Semicond. Sci. Technol.* 28, 105015 (2013).
- [15] B.U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K. Kasmin, S. Goumri-Said, *Sol. Energy.* 100, 1(2014).
- [16] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter.* 19, 196208 (2007).
- [17] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).
- [18] S. Massidda, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 41, 12079 (1990).
- [19] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco 1980, p. 157.
- [20] U.P. Verma, N. Devi, S. Sharma, P. Jensen, *Eur. Phys. J. B* 81, 381 (2011).
- [21] P. Reunchan, N. Umezawa, S. Ouyang, J. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 1876 (2012).
- [22] Y. Liu, W. Zhou, P. Wu, *J. Appl. Phys.* 121, 075102(2017).
- [23] J. Bai, J.-M. Raulot, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, *Appl. Phys. Lett.* 98, 164103 (2011).

- [24] B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki, D. Bensaid, *Sci. Semicond. Process.* 32, 166 (2015).
- [25] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007).
- [26] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, *RSC Adv.* 5, 92328 (2015).
- [27] R.J. Soulen, Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, *Science* 282, 85 (1998).
- [28] T. S. Liu and E. A. Peretti : Lattice Parameter of InSb. *JOM*, 3(9), 791-791(1951).
- [29] J. W. Orton : *Semiconductors and the Information Revolution : Magic Crystals that Made IT Happen.* Academic Press. 138-139 (2009).
- [30] L. Vegard : Formation of mixed crystals by solid-state contact. *Journal of physics.* 5(5) 393-395 (1921).
- [31] R. Mohammad, S. Katircioglu, M. El-Hasan : The electronic band structure of InN, InAs and InSb compounds. *J. Mater. Sci.* 43, 2935 (2008)
- [32] James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen : Nonlocal pseudo potential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976).
- [33] Satta A, Fiorentini V, Bosin A, Meloni F, Vanderbilt D (1996) In : Dupuis RD, Edmond JA, Ponce F, Nakamura S (eds) Gallium nitride and related compounds. MRS symposia proceedings, no. 395. Materials Research Society, Pittsburgh, p 515
- [34] Z. Charifi, Dj. Guendouz, H. Baaziz, F. Soyalp and B. Hamad : Ab-initio investigations of the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of CrX (X=As, Sb, Se, and Te) transition metal pnictides and chalcogenides. *Phys. Scr.* 94 015701 (2019).
- [35] M. Shirai : Possible half-metallic ferromagnetism in zinc blende CrSb and CrAs. *Journal of Applied Physics* 93, 6844 (2003).
- [36] Bang-Gui Liu : Robust half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrSb. *Physical Review B* 67, 172411 (2003).
- [37] O. Madelung (ed.), *Semiconductors : data handbook* (Springer, Berlin, 2004)
- [38] L. Kahal, A. Zaoui, and M. Ferhat : Magnetic properties of CrSb : A first-principle study. *Journal of Applied Physics* 101, 093912 (2007).
- [39] Xie WH, Xu YQ, Liu BG, Pettifor DG, Half-Metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* 91, 219901 (2003).
- [40] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos : Zinc blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems. *Physical Review B* 67, 104417 (2003).
- [41] Y.P.Varshni : Temperature dependence of the energy gap in semiconductors.

Physica 34, 149-154 (1967).

[42] Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A. : First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Phys. Rev.B. 63, 165206 (2001) .

[43] Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M. : Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors. J. Phys. Condens. Matter. 16, L457-L462 (2004).

# Table des matières

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>generalités sur les semi-conducteurs III-V</b>                       | <b>4</b>  |
| 1.1      | Présentation des composés III-V . . . . .                               | 4         |
| 1.1.1    | Les composés ternaires, quaternaires et quinaires . . . . .             | 7         |
| 1.2      | Structure cristalline . . . . .   | 7         |
| 1.3      | Structure des bandes d'énergie . . . . .                                | 9         |
| 1.3.1    | La saturation de vitesse . . . . .                                      | 10        |
| 1.3.2    | Le phénomène d'ionisation par impact . . . . .                          | 11        |
| 1.4      | Les hétérostructures de matériaux . . . . .                             | 11        |
| 1.5      | Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) . . . . .                 | 13        |
| 1.5.1    | Familles de semi-conducteurs magnétiques . . . . .                      | 13        |
| 1.6      | Les interactions magnétiques . . . . .                                  | 15        |
| 1.6.1    | Super-échange . . . . .   | 15        |
| 1.6.2    | Double échange . . . . .  | 16        |
| 1.6.3    | Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) . . . . .             | 17        |
| 1.7      | Demi-métaux ferromagnétiques . . . . .                                  | 18        |
| <b>2</b> | <b>Théorie de la fonctionnelle de la densité</b>                        | <b>24</b> |
| 2.1      | Introduction . . . . .  | 24        |
| 2.2      | Équation de Schrödinger . . . . .                                       | 25        |
| 2.2.1    | Hamiltonien exact du cristal . . . . .                                  | 25        |
| 2.2.2    | Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .                             | 26        |
| 2.2.3    | Approximation des électrons libres (Hartree) . . . . .                  | 27        |
| 2.2.4    | Approximation de Thomas-Fermi . . . . .                                 | 28        |
| 2.3      | la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .            | 29        |
| 2.3.1    | Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .                                | 32        |
| 2.3.2    | Les équations de Kohn-Sham . . . . .                                    | 33        |
| 2.3.3    | Fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .                           | 34        |
| 2.4      | La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson. . . . . | 37        |
| 2.4.1    | La fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)            | 38        |
| 2.4.2    | Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c » . . . . .            | 39        |
| 2.4.3    | Une Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e » . . . . .           | 39        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>3</b> | <b>La methode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)</b> | <b>45</b> |
| 3.1      | Introduction . . . . .  | 45        |
| 3.2      | La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) . .    | 45        |
| 3.2.1    | La méthode APW . . . . .  | 46        |
| 3.2.2    | Principe de la méthode FP-LAPW . . . . .                            | 48        |
| 3.2.3    | Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) . . . . .         | 49        |
| 3.2.4    | Construction des fonctions radiales . . . . .                       | 49        |
| 3.2.5    | Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ . . . . .       | 55        |
| 3.2.6    | Détermination des potentiels . . . . .                              | 56        |
| 3.2.7    | Les équations variationnelles . . . . .                             | 58        |
| 3.2.8    | Traitement des effets de spin-orbite . . . . .                      | 62        |
| 3.2.9    | Amélioration de la méthode FP-LAPW . . . . .                        | 63        |
| 3.2.10   | Densité de charge de valence . . . . .                              | 64        |
| 3.3      | Le code WIEN2k . . . . .  | 66        |
| <b>4</b> | <b>Résultats et Discussion</b>                                      | <b>71</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .  | 71        |
| 4.2      | Méthode de calculs . . . . .  | 72        |
| 4.3      | InSb dopé par le Manganèse (Mn) . . . . .                           | 73        |
| 4.3.1    | Propriétés structurales . . . . .                                   | 73        |
| 4.3.2    | Propriétés électroniques et magnétique : . . . . .                  | 75        |
| 4.4      | InSb dopé par le chrome (Cr) : . . . . .                            | 81        |
| 4.4.1    | Propriétés structurales : . . . . .                                 | 81        |
| 4.4.2    | Propriétés électroniques et magnétique : . . . . .                  | 85        |
| 4.5      | InSb dopé par le Titane (Ti) et le Vanadium (V) : . . . . .         | 95        |
| 4.5.1    | Propriétés structurales : . . . . .                                 | 95        |
| 4.5.2    | Propriétés électroniques et magnétique : . . . . .                  | 95        |